

Neue optisch aktive Halbsandwich-Komplexe mit Chelatdiphosphan-Liganden

– Synthese, Strukturaufklärung, Katalyse –

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät - Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Ilias Matthias Grau
aus Kelheim

2003

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 11.11.2003

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 10.12.2003

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Liefländer
---------------	-------------------------

Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. H. Brunner
--------------------	----------------------

	Prof. Dr. T. Troll
--	--------------------

	Prof. Dr. A. Pfitzner
--	-----------------------

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2000 bis Oktober 2003 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für das interessante Thema und die mir gewährten Freiheiten beim Bearbeiten desselben, für sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, wegweisende Worte und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

für meine Eltern und Großeltern

labor omnia vincit

Vergil

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	SYNTHESE DES CHELATDIPHOSPHAN-LIGANDEN (+)_δ-LH	6
2.1	Enantioselektive Synthese von (+)-8-Phenyldeltacyclen	6
2.2	Synthese von 1,2-Bisphosphanylbenzol	7
2.3	Radikalische P-H-Addition an C=C-Doppelbindungen	9
2.4	Darstellung von P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol (+) _δ -LH	11
3	OKTAEDRISCHE MOLYBDÄNKOMPLEXE MIT (+)_δ-LH	14
3.1	[(+) _δ -LH]Mo(CO) ₄	14
3.1.1	Synthese	14
3.1.2	Molekülstruktur von (S _P)-[(+) _δ -LH]Mo(CO) ₄	16
4	RHODIUM- UND IRIDIUM-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT (+)_δ-LH	19
4.1	Metallkomplexvorstufen	20
4.2	{Cp*RhCl[(+) _δ -LH]}PF ₆	21
4.2.1	Synthese	22
4.2.2	Molekülstruktur von (S _{Rh} ,S _P)-{Cp*RhCl[(+) _δ -LH]}PF ₆	25

4.3	$\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$	29
4.3.1	Synthese	29
4.3.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$	31
4.4	$\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	34
4.4.1	Synthese	34
4.4.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, R_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	36
4.5	$\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$	40
4.5.1	Synthese	41
4.5.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$	43
4.5.3	Molekülstruktur von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$	46
4.6	$\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$	49
4.6.1	Synthese	49
4.6.2	Molekülstruktur von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$	51
4.7	$\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	54
4.7.1	Synthese	54
4.7.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	55
4.7.3	Molekülstruktur von $(R_{\text{Rh}}, R_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	59
4.8	$\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	61
4.8.1	Synthese	61
4.8.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	63
4.9	$\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$	66
4.9.1	Synthese	66
4.9.2	Molekülstruktur von $(S_{\text{Ir}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$	68
4.10	$\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	71
4.10.1	Synthese	71
4.10.2	Molekülstruktur von $(R_{\text{Ir}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$	73
4.11	Abschließende Betrachtungen zu den Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexen mit $(+)\delta\text{-LH}$	76

5	RUTHENIUM-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT (+)_δ-LH	82
5.1	{(η⁶-<i>p</i>-^{<i>i</i>}PrC₆H₄Me)RuCl[(+)_δ-LH]}PF₆	83
5.1.1	Synthese	83
6	RHODIUM- UND IRIDIUM-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT (+)-NORPHOS – NEUE KRISTALLINE QUASIRACEMATE	86
6.1	{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆	87
6.1.1	Synthese	87
6.1.2	Molekülstruktur von (<i>R</i> _{Rh})- / (<i>S</i> _{Rh})-{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF ₆	89
6.2	{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆	104
6.2.1	Synthese	104
6.2.2	Molekülstruktur von (<i>R</i> _{Ir})- / (<i>S</i> _{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF ₆	107
7	KATALYSEN	112
7.1	Enantioselektive Transferhydrierung	112
7.1.1	Durchführung der Katalyse	113
7.1.2	Ergebnisse der enantioselektiven Transferhydrierung	114
7.2	Addition von Nitromethan an Pyruvat – die Henry-Reaktion	115
7.2.1	Durchführung der Katalyse	116
7.2.2	Ergebnisse der katalytischen Addition von Nitromethan an Pyruvat	117
8	EXPERIMENTELLER TEIL	119
8.1	Allgemeines	119
8.1.1	Arbeitsbedingungen	119
8.1.2	Analytik	120

8.2	Synthese des Chelatdiphosphan-Liganden (+)_δ-LH	122
8.2.1	(+)-8-Phenyldeltacyclen	122
8.2.2	1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol	123
8.2.3	1,2-Bisphosphanylbenzol	124
8.2.4	P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclen-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+) _δ -LH	125
8.3	Synthese der Metallkomplexvorstufen	126
8.3.1	[(Cp*RhCl) ₂ (μ-Cl) ₂]	126
8.3.2	[(Cp*RhBr) ₂ (μ-Br) ₂]	126
8.3.3	[(Cp*RhI) ₂ (μ-I) ₂]	127
8.3.4	[(Cp*IrCl) ₂ (μ-Cl) ₂]	128
8.4	Synthese der Metallkomplexe mit dem Liganden (+)_δ-LH	129
8.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	129
8.4.2	{Cp*RhCl[(+) _δ -LH]} PF ₆	129
8.4.3	{Cp*RhCl[(+) _δ -LH]} BF ₄	131
8.4.4	{Cp*RhCl[(+) _δ -LH]} BPh ₄	132
8.4.5	{Cp*RhBr[(+) _δ -LH]} PF ₆	134
8.4.6	{Cp*RhBr[(+) _δ -LH]} BF ₄	135
8.4.7	{Cp*RhBr[(+) _δ -LH]} BPh ₄	136
8.4.8	{Cp*RhI[(+) _δ -LH]} BPh ₄	138
8.4.9	{Cp*IrCl[(+) _δ -LH]} PF ₆	139
8.4.10	{Cp*IrCl[(+) _δ -LH]} BPh ₄	141
8.4.11	{(η ⁶ - <i>p</i> - ⁱ PrC ₆ H ₄ Me)RuCl[(+) _δ -LH]} PF ₆	142
8.4.12	[(+) _δ -LH]Mo(CO) ₄	143
8.5	Synthese der Metallkomplexe mit dem Liganden (+)-Norphos	144
8.5.1	{Cp*RhCl[(+)-Norphos]} PF ₆	144
8.5.2	{Cp*IrCl[(+)-Norphos]} PF ₆	146
8.6	Katalysen	147
8.6.1	Enantioselektive Transferhydrierung	147
8.6.1.1	Standardkatalyseansatz	147

8.6.1.2	Analytik	147
8.6.2	Addition von Nitromethan an Pyruvat – die Henry-Reaktion	148
8.6.2.1	Standardkatalyseansatz	148
8.6.2.2	Analytik	149
9	ZUSAMMENFASSUNG	151
10	ANHANG	157
10.1	Kristallographische Daten	157
10.1.1	Halbsandwich-Verbindungen mit $(+)\delta$ -LH – Bindungsparameter symmetrieunabhängiger Ionenpaare in den Elementarzellen	157
10.1.1.1	Bindungsparameter von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}BPh_4$	157
10.1.1.2	Bindungsparameter von (R_{Ir}, S_P) - $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4$	158
10.1.2	Kristallstrukturdaten von (S_P) - $[(+)\delta-LH]Mo(CO)_4$	159
10.1.3	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhCl[(+)\delta-LH]\}PF_6$	160
10.1.4	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhCl[(+)\delta-LH]\}BF_4$	160
10.1.5	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, R_P) - $\{Cp^*RhCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4$	161
10.1.6	Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}PF_6$	162
10.1.7	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}PF_6 \cdot C_3H_6O$	162
10.1.8	Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}BF_4$	163
10.1.9	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}BPh_4$	164
10.1.10	Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}, R_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)\delta-LH]\}BPh_4$	164
10.1.11	Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhI[(+)\delta-LH]\}BPh_4 \cdot C_3H_6O$	165
10.1.12	Kristallstrukturdaten von (S_{Ir}, S_P) - $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}PF_6$	166
10.1.13	Kristallstrukturdaten von (R_{Ir}, S_P) - $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4 \cdot 0.5 C_3H_6O$	166
10.1.14	Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)\delta-Norphos]\}PF_6 \cdot 3 C_3H_6O$	167
10.1.15	Kristallstrukturdaten von (R_{Ir}) - / (S_{Ir}) - $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-Norphos]\}PF_6 \cdot 3 C_3H_6O$	168

10.2	Verwendete Abkürzungen	169
11	LITERATURVERZEICHNIS	170

1 EINLEITUNG

Die Wissenschaft der Chemie war von je her und ist natürlich immer noch darauf bedacht, komplizierte Sachverhalte auf leicht verständliche Modelle zu reduzieren und neue Entdeckungen anhand möglichst einfacher Konzepte zu erklären. Das Tetraedermodell des gesättigten Kohlenstoffs, das J. van't Hoff [1] und J. A. LeBel [2] im Jahre 1874 unabhängig voneinander postulierten, ist zweifelsohne eines der bedeutendsten und nachhaltigsten Konzepte in der Chemie. In der Folgezeit konnte damit die Existenz von optisch aktiven Kohlenstoffverbindungen erklärt werden. Befinden sich vier verschiedene Substituenten in tetraedrischer Umgebung um ein zentrales Kohlenstoffatom, gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Anordnung, die als Enantiomere bezeichnet werden (Abbildung 1.1).

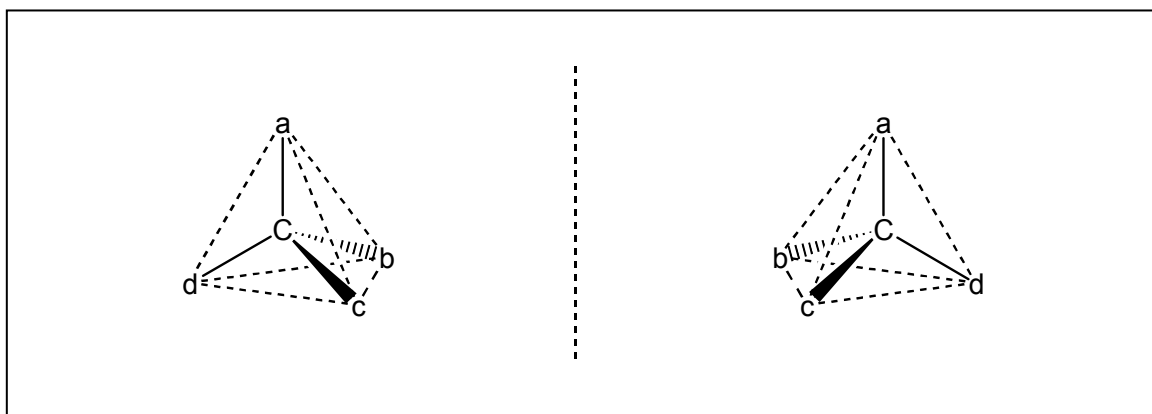


Abbildung 1.1: Das Tetraedermodell enantiomerer Kohlenstoffverbindungen nach van't Hoff und LeBel.

Enantiomere einer Verbindung verhalten sich wie Bild und Spiegelbild und können, ähnlich wie rechte und linke Hand, nicht zur Deckung gebracht werden. Der heute gängige Begriff Chiralität zur Beschreibung solcher Sachverhalte wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Lord Kelvin eingeführt [3].

Wie das asymmetrische Kohlenstoffatom sind auch vierfach verschieden substituierte Übergangsmetallkomplexe chiral, wenn sie nicht planar sind. In Analogie zu Kohlenstoffenantio- meren haben die zwei enantiomeren Formen einer Übergangsmetallver-

bindung gleiche skalare Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, NMR-Spektren). Sie unterscheiden sich nur durch ihre vektoriellen Eigenschaften (z. B. Circular dichroismus, Drehwert).

Die erste Isolierung eines optisch reinen Übergangsmetallkomplexes (Abbildung 1.2) gelang 1969 mit den Enantiomeren der chiralen Manganverbindung $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$. Durch die nucleophile Addition eines Mentholat-Anions an die Carbonylsubstituenten entstehen zueinander diastereomere Neutralkomplexe, die im Gegensatz

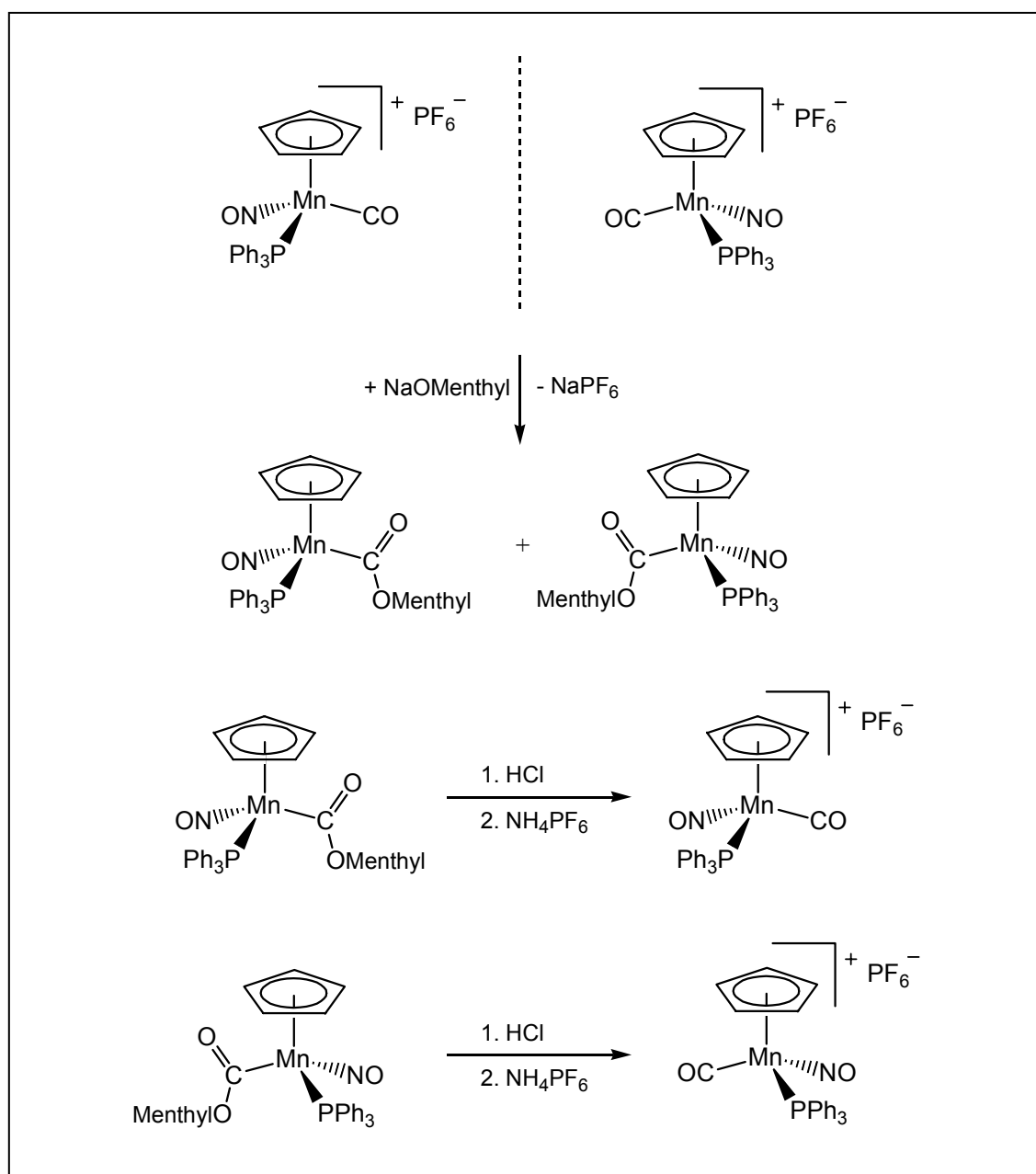


Abbildung 1.2: Racematspaltung des am Metall chiralen Mangankomplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$.

zu Enantiomeren aufgrund unterschiedlicher skalarer Eigenschaften, also z. B. ihrer Löslichkeiten, getrennt werden können. Nach erfolgter Trennung wird das optisch aktive Hilfsreagens Menthol mit HCl abgespalten. Durch Metathesereaktion mit Ammoniumhexafluorophosphat gewinnt man schließlich enantiomerenreines $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ [4].

Eng verknüpft mit den Studien der Übergangsmetallkomplexe sind die Fortschritte bei der gezielten Darstellung optisch reiner Produkte. Dieses bahnbrechende Kapitel der modernen Chemie, die enantioselektive Katalyse, wurde erstmalig 1966 aufgeschlagen, als eine japanische Arbeitsgruppe über die asymmetrisch gesteuerte, kupferkatalysierte Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigester berichtete [5]. Im selben Jahr entdeckte Wilkinson, dass Chlortris(triphenylphosphan)rhodium(I) als äußerst effizienter Katalysator für Hydrierungsreaktionen eingesetzt werden kann [6]. Kurz zuvor beschrieb Horner Methoden zur Darstellung von optisch aktiven Phosphanen [7]. Durch

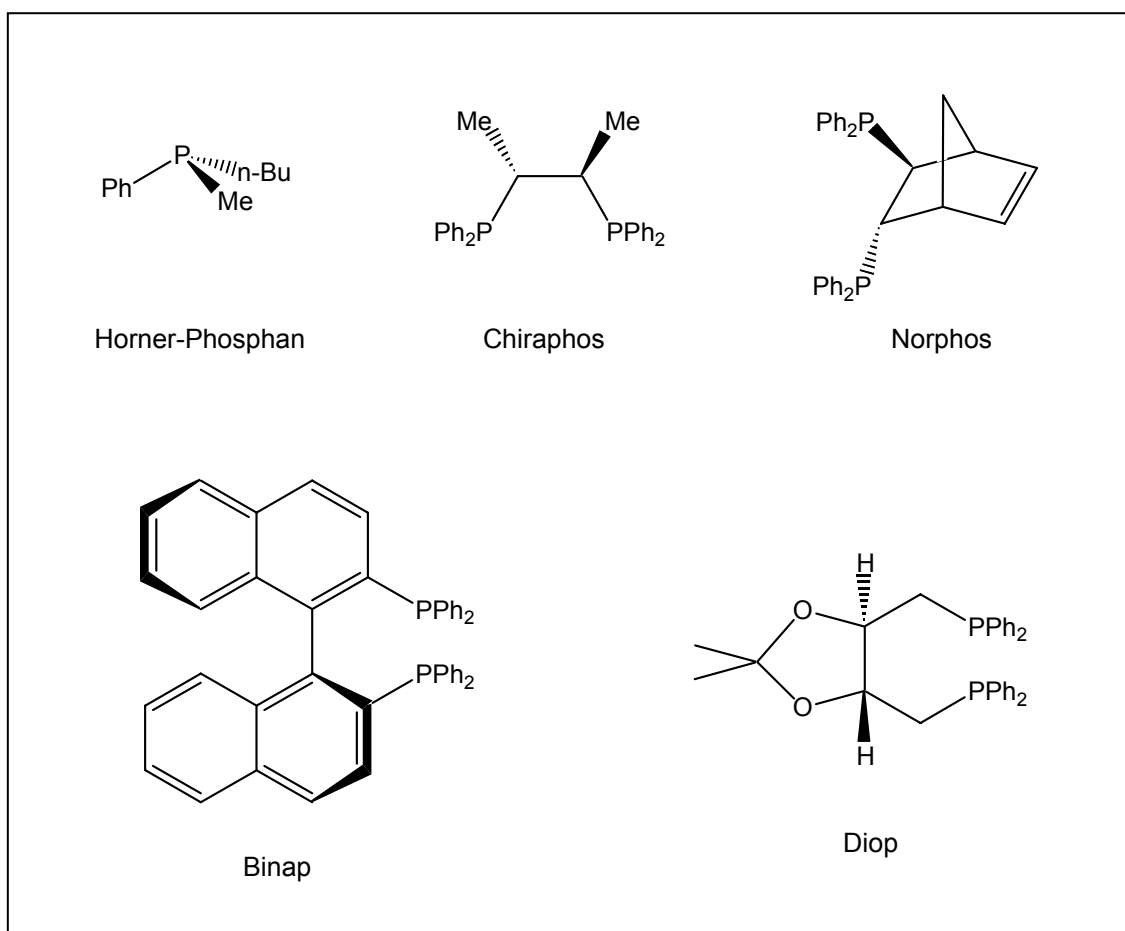


Abbildung 1.3: Chirale Phosphanliganden in der enantioselektiven Katalyse.

die Kombination dieser chiralen Phosphane und dem „Wilkinson-Katalysator“ gelangen 1968 sowohl Knowles [8] als auch Horner [9] unabhängig voneinander die ersten enantioselektiven katalytischen Hydrierungen von Olefinen. Der Durchbruch und die endgültige Etablierung der enantioselektiven Katalyse als eigenständiges Forschungsgebiet erreichte Kagan 1971 durch den Einsatz des zweizähligen, chiralen Chelatdiphosphans Diop, mit dem im Vergleich zu monodentat gebundenen Phosphanen deutlich höhere Enantioselektivitäten bei asymmetrischen Hydrierungen möglich wurden [10]. Dies führte in der Folgezeit zur Entwicklung weiterer äußerst effizienter Chelatdiphosphan-Liganden (Abbildung 1.3) [11,12,13].

Die enorme Bedeutung des weit gefächerten Forschungsgebiets der enantioselektiven Katalyse wurde im Jahre 2001 durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Knowles, Noyori und Sharpless, alle Pioniere auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse, unterstrichen [14].

Durch enantioselektive Katalyse kann z.B. Phenylideltacyclen, eines der Edukte zum Aufbau des in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendeten optisch aktiven Chelatdiphosphans P,P,P'-Tris((+)-9-phenylideltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+)_δ-LH, nahezu enantiomerenrein dargestellt werden. Neben 24 chiralen Kohlenstoffatomen ist in (+)_δ-LH ein weiteres chirales Zentrum, ein asymmetrisch substituiertes Phosphoratom, vorhanden, das das Auftreten diastereomerer Verbindungen des Chelatdiphosphans ermöglicht.

Der optisch aktive Diphosphanligand (+)_δ-LH ist nicht nur aufgrund seines potenziellen Einsatzes in der enantioselektiven Katalyse, sondern auch aus strukturemchemischem Blickwinkel betrachtet, interessant. In jüngster Vergangenheit wurden bei Versuchen, Diastereomere von quadratisch planaren, einkernigen Metallkomplexen mit (+)_δ-LH [15] durch Kristallisation zu trennen, zwei Ligandenmoleküle enthaltende, diastereomere Formen mehrkerniger Kondensationsprodukte isoliert [16]. Stereochemisch noch interessanter als ein- und mehrkernige Platinkomplexe wären einkernige Halbsandwich-Verbindungen mit (+)_δ-LH, die neben dem stereogenen Phosphoratom im Liganden ein zusätzliches Chiralitätszentrum am Metallatom aufweisen, was zur Ausbildung zusätzlicher diastereomerer Formen führen sollte.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird zunächst der zweizählige Chelatdiphosphan-Ligand P,P,P'-Tris((+)-9-phenylideltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol

(+)_δ-LH in einer mehrstufigen Synthese aufgebaut. Anschließend werden mit diesem neue, optisch aktive Halbsandwich-Verbindungen, die neben dem stereogenen Phosphor im Liganden ein weiteres Chiralitätszentrum am Metallatom aufweisen, dargestellt und strukturell charakterisiert.

In zweiten Teil der Arbeit werden mit dem diastereomerenreinen Chelatdiphosphan (+)-Norphos neue, optisch aktive Halbsandwich-Verbindungen, mit entgegengesetzt konfigurierten Metallzentren synthetisiert, strukturell charakterisiert und Unterschiede zu den Komplexen mit (+)_δ-LH herausgearbeitet.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden die beiden Chelatdiphosphan-Liganden (+)_δ-LH und (+)-Norphos in der enantioselektiven Katalyse getestet, und zwar in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol und in der Addition von Nitromethan an Pyruvat.

2 SYNTHESE DES CHELATDIPHOSPHAN-LIGANDEN (+)_δ-LH

Bei dem in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Liganden (+)_δ-LH handelt es sich um ein zweizähniges Chelatdiphosphan. Die beiden zur Koordination fähigen Phosphoratome sind orthoständig über einen Phenylring verknüpft. Diese 1,2-Stellung ermöglicht bei Koordination an Metalle die Ausbildung von Chelatfünfringen, die neben den Sechsringen, zu den energetisch günstigsten Chelatkomplexanordnungen gehören. Die Substituenten an den Phosphoratomen sind optisch aktive 9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Reste. (+)-8-Phenyldeltacyclen wird fast enantiomerenrein (98 % ee) aus einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion mit Phenylacetylen und Norborna-2,5-dien gewonnen. Das primäre Diphosphan 1,2-Bisphosphanylbenzol entsteht aus der Umsetzung von 1,2-Dichlorbenzol mit Trimethylphosphit zu 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol und einer sich daran anschließenden Reduktion des Zwischenprodukts zum primären Diphosphan.

Den optisch aktiven Liganden P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol erhält durch Umsetzung der Edukte (+)-8-Phenyldeltacyclen und 1,2-Bisphosphanylbenzol unter radikalischen Bedingungen. Maximal möglich ist aber nur die Addition von drei dieser sterisch sehr anspruchsvollen Reste an das primäre Diphosphan. Dadurch bleibt an einem der beiden Phosphoratome ein Wasserstoffatom erhalten und es entsteht ein neues Chiralitätszentrum, auf dessen stereochemisches Verhalten im komplexgebundenen Zustand in dieser Arbeit näher eingegangen wird.

2.1 Enantioselektive Synthese von (+)-8-Phenyldeltacyclen

Deltacyclene entstehen in meist guten Ausbeuten bei [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktionen zwischen Norborna-2,5-dien mit Alkinen. Rein thermische Umsetzungen ge-

lingen jedoch nur mit Acetylenen die stark elektronenziehende Substituenten wie z.B. Nitrogruppen enthalten [17]. Weniger reaktionsfreudige Acetylene müssen nach Reaktionswegen umgesetzt werden. Hier boten sich schon früh übergangsmetall-katalysierte Synthesestrategien an, wobei der Einsatz von Cobalt-Phosphan-Katalysator-komplexen die besten Ergebnisse lieferte.

Eine chinesische Arbeitsgruppe entwickelte und veröffentlichte 1991 ein Katalysesystem ($\text{CoI}_2/\text{Zn}/\text{PPh}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) mit dem erstmalig substituierte Acetylene Eingang in die Synthese von Deltacyclenen fanden [18]. Buono verbesserte dieses Verfahren später durch die Verwendung von chiralen Phosphanen mit denen Enantiomerenüberschüsse von über 97 % erzielt wurden [19]. Dabei ist der Einsatz von Reduktionsmitteln in der katalytischen Deltacyclensynthese wie Binger und Albus 1995 zeigten nicht zwingend erforderlich [20].

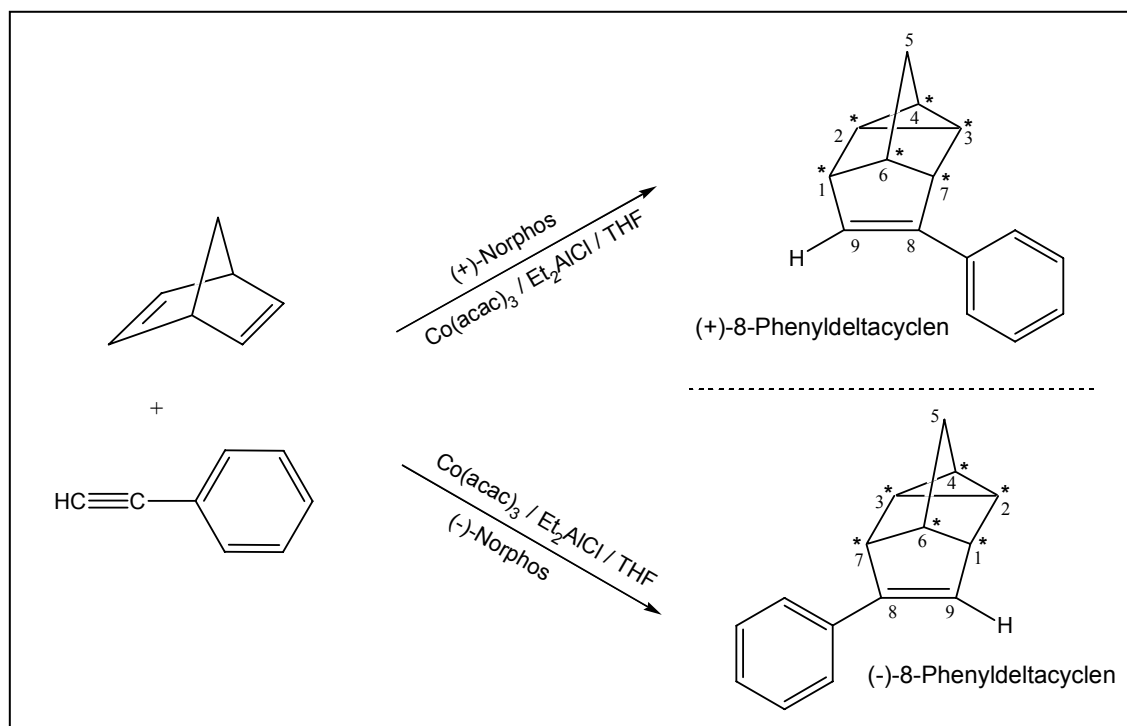


Abbildung 2.1: Enantioselektive Darstellung von 8-Phenyldeltacyclen.

In dieser Arbeit wurde (+)-8-Phenyldeltacyclen in Anlehnung an eine von Lyons entwickelte Vorschrift zur Umwandlung von terminalen Acetylenen dargestellt [21]. Dies geschieht mit einem $\text{Co}(\text{acac})_3$ /(+)-Norphos/ Et_2AlCl /THF-Katalysesystem und einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1/500. Bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 24 Stunden kann aus Phenylacetylen und Norborna-2,5-dien (+)-8-Penyl-deltacyclen in nahe zu quantitativer Ausbeute und Enantiomerenüberschüssen von über 97 % ee hergestellt werden [22]. Die Reinigung des so erhaltenen öligen Produkts

erfolgt durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 90 °C. Diese sehr spezielle Methode (Abbildung 2.1) bleibt jedoch auf terminale Acetylene mit unsubstituierten Alkyl- bzw. Arylresten beschränkt [23,24].

Durch die gleichzeitige Ausbildung von drei σ -Bindungen bei dieser [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion entstehen sechs Asymmetriezentren in einem (+)-8-Phenyldelta-cyclenmolekül. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration gelang Lautens 1991 und wird durch die Röntgenstrukturanalysen der im Laufe dieser Arbeit dargestellten Metallkomplexe bestätigt [25].

2.2 Synthese von 1,2-Bisphosphanylbenzol

Für den Aufbau von neuen Chelatdiphosphan-Liganden ist zunächst die Wahl eines geeigneten Chelatgrundgerüsts notwendig. Ausschlag gebend sollte hier vor allem die günstige Position der beiden Phosphoratome zueinander sein. In dem primären Diphosphan 1,2-Bisphosphanylbenzol ist diese Voraussetzung bestens erfüllt. Die Orthostellung der Phosphoratome am Phenylring sollte zur Ausbildung sehr stabiler Chelatfünfringe und somit zu einer bestmöglichen Koordination an ein Metall führen. Außerdem kann die chelatbindende Einheit leicht in einer Zweistufensynthese aus billigen Edukten hergestellt werden (Abbildung 2.2). In einer Belichtungsapparatur werden 1,2-Dichlorbenzol und ein Überschuss Trimethylphosphit fünf Tage mit UV-Licht einer Niederdruck-Hg-Lampe (600 Watt) der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Zunächst bildet sich in einer Michaelis-Arbuzow-Umlagerung das Zwischenprodukt 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol, das nach Abziehen von nicht umgesetzten Edukten und anschließender Kristallisation aus Diethylether/Aceton als farbloses, kristallines Produkt mit 42 % Ausbeute gewonnen wird [26]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol zeigt wie erwartet lediglich ein charakteristisches Singulett bei 18.2 ppm. Die Photoreaktion ist trotz der langen Reaktionszeit anderen Synthesewegen vorzuziehen, da auf diesem Wege bis zu vier Mol 1,2-Dichlorbenzol in dafür geeigneten Belichtungsapparaturen umgesetzt werden können. Die anschließende Reduktion in THF zum primären Phosphan muss durch eine Mischung aus Lithium-

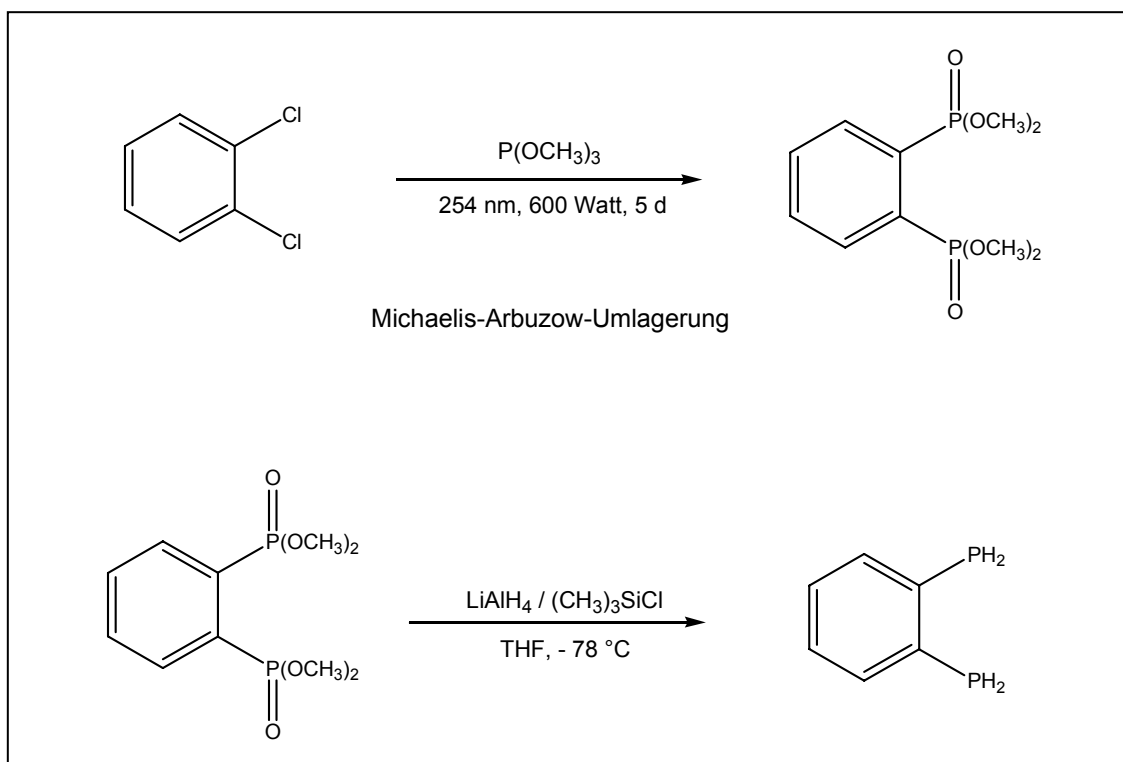


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des primären Diphosphans 1,2-Bisphosphanylbenzol.

aluminiumhydrid und Trimethylsilylchlorid erfolgen, da der Einsatz von gängigeren Reduktionsmitteln nicht zu dem gewünschten Erfolg führt [27,28]. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs und folgender fraktionierter Destillation über eine kurze verspiegelte Vigreux-Kolonne erhält man eine klare, äußerst pyrophore Flüssigkeit in über 70 % Ausbeute. 1,2-Bisphosphanylbenzol neigt extrem zu spontaner Oxidation. Daher müssen alle Arbeiten mit großer Sorgfalt unter vollkommenem Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt werden. Die Reinheit des Produkts wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie überprüft. 1,2-Bisphosphanylbenzol weist ein Singulett bei -123.7 ppm auf.

2.3 Radikalische P-H-Addition an C=C-Doppelbindungen

Nach bis heute bekannten Ergebnissen können P-H-Additionen wie folgt in drei Gruppen unterteilt und zusammengefasst werden. Olefine mit stark aktivierenden elektronenziehenden Substituenten, wie z. B. Nitrogruppen, addieren P-H-Systeme bereits unter

rein thermischen Bedingungen [29]. Bei Kohlenwasserstoffen mit mäßig reaktiven Doppelbindungen z. B. Acrylnitril wird die Umsetzung meist über einen ionischen Mechanismus unter basischen Bedingungen erreicht [30]. Nicht aktivierte Olefine z. B. Deltacyclene müssen unter noch schärferen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden. Die Addition erfolgt nach einem Radikalkettenmechanismus (Abbildung 2.3) der durch AIBN oder UV-Licht gestartet wird [31]. Erste systematische Untersuchungen hierzu begannen bereits 1952 mit den Arbeiten von Brown [32], Mann [33] und Stilles [34]. Trotz der häufig sehr langen Reaktionszeiten bei radikalischen P-H-Additionen an C=C-Doppelbindungen erlangte letzteres Verfahren sogar wirtschaftliche Bedeutung, so z. B. in der industriellen Produktion von Tributylphosphan.

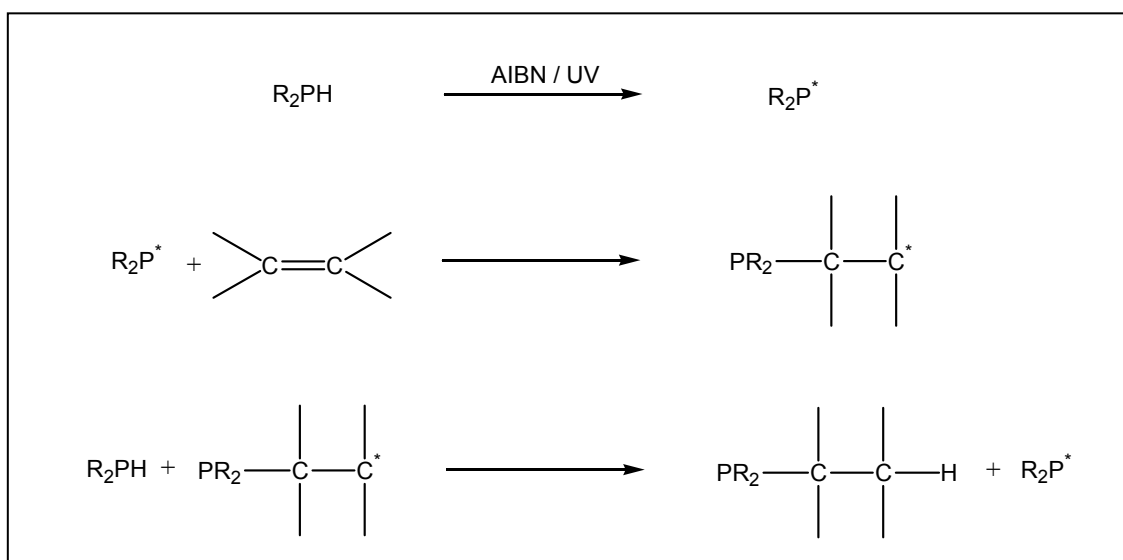


Abbildung 2.3: Mechanismus der radikalischen P-H-Addition an Olefine.

Bei der radikalischen Addition einer P-H-Funktion an unsymmetrisch substituierte, enantiomerenreine Deltacyclene können theoretisch sechs diastereomere Produkte erhalten werden (Abbildung 2.4). Aufgrund der unterschiedlichen Reste an dem Deltacyclangerüst, ist jedoch davon auszugehen, dass eines der theoretisch möglichen Diastereomere bevorzugt gebildet wird. Die großen sterischen Hinderungen lassen Verbindung 5 oder 6 als Hauptprodukt wenig realistisch erscheinen. Bei den Diastereomeren 1 bis 4 ist eine Vorhersage aufgrund sterischer Aspekte alleine nicht so leicht zu treffen. Reimer berechnete 1997 mit dem Simulationsprogramm PC-MODEL die jeweiligen Energieprofile und kam zu dem Ergebnis, dass Verbindung 1 als energetisch günstigstes Diastereomer anzusehen sei. Dieses Resultat wurde von ihm durch seine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen noch untermauert. Anscheinend bietet die exo-Position mehr Raum als die endo-Position, sodass der größere Rest, die Diphenylphos-

phenylgruppe in exo-Stellung dirigiert wird [35]. Dormeier verifizierte 2001 diese Vorhersage durch zahlreiche röntgenographische Untersuchungen sowohl an freiem als auch an komplexiertem P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol [36].

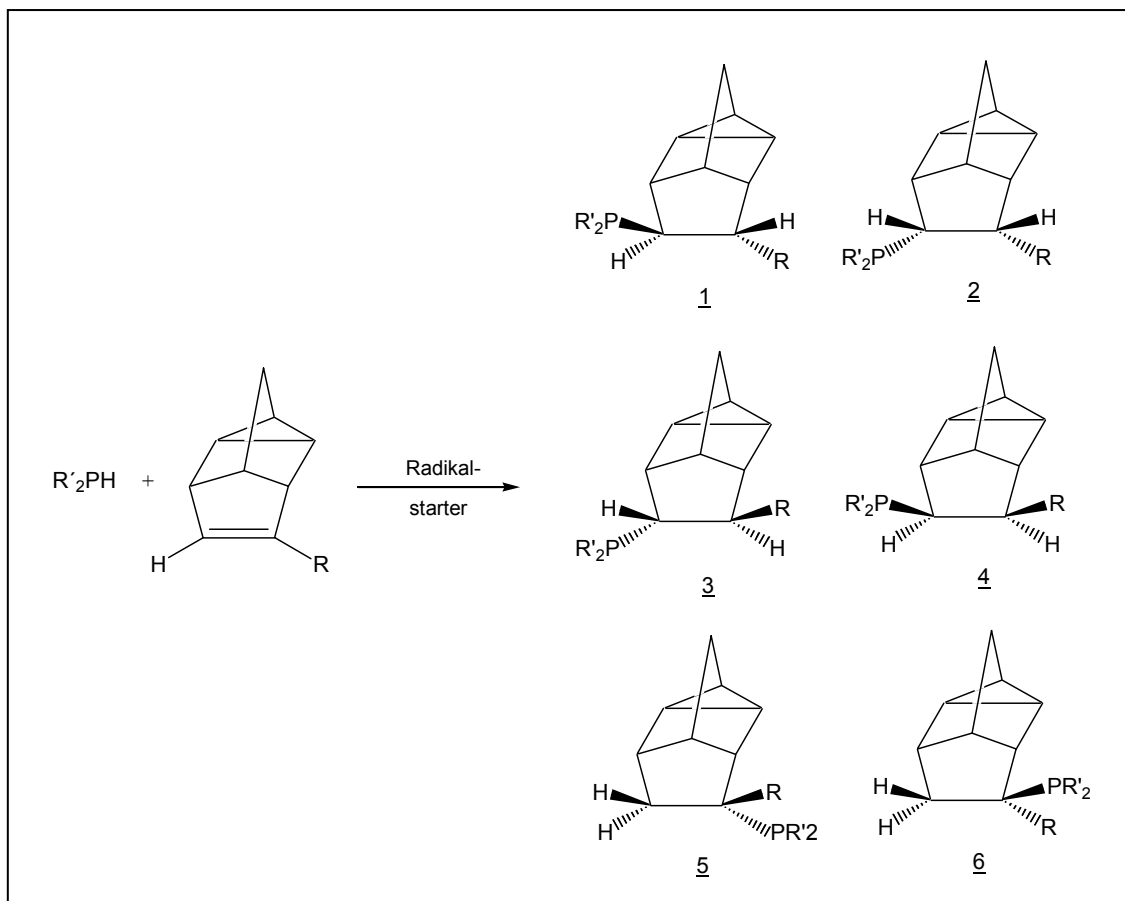


Abbildung 2.4: Mögliche Isomere bei der radikalischen Addition von Diphenylphosphan an ein Deltacyclen.

2.4 Darstellung von P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+)_δ-LH

Eine Lösung von 1,2-Bisphosphanylbenzol und AIBN in Cyclohexan/THF wird zu einer am Rückfluss erhitzten Lösung des dreieinhalbfachen Überschusses an (+)-8-Phenyldeltacyclen in Cyclohexan getropft. Nach 16 Stunden erhält man das dreifach substituierte Produkt P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol.

Zweimalige Kristallisation aus Pentan und Ethanol liefert den farblosen Feststoff in ungefähr 50 % Ausbeute (Abbildung 2.5). Alternativ dazu wäre auch eine Bestrahlung der beiden Edukte mit UV-Licht (Niederdruck-Hg-Lampe 160 bzw. 180 Watt) ohne den

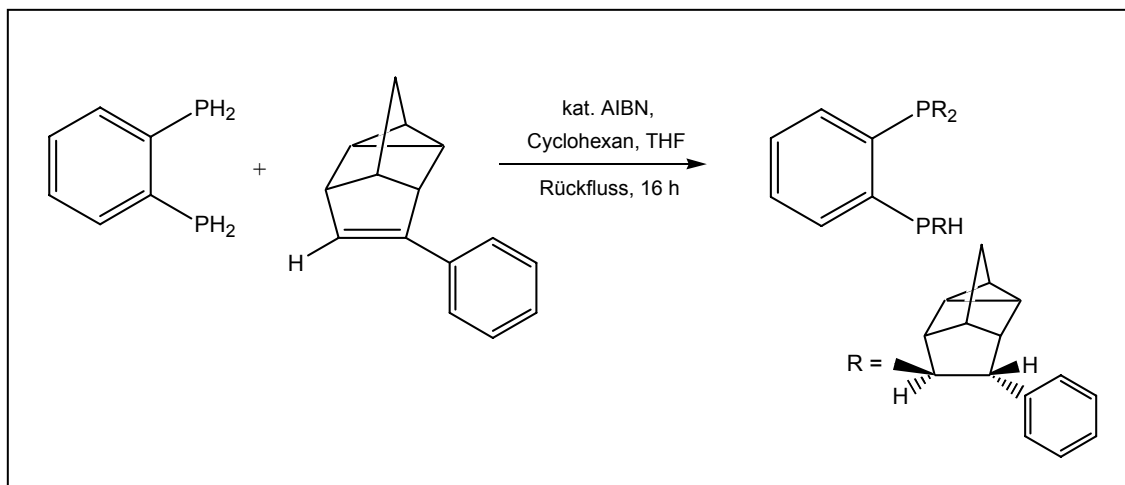


Abbildung 2.5: Darstellung von *P,P,P'*-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+)_δ-LH.

Einsatz des Radikalstarters AIBN denkbar. Letztere Syntheseroute führt im Allgemeinen jedoch zu etwas geringeren Ausbeuten. Anzumerken bleibt noch, dass ein vierfach substituiertes Produkt selbst bei Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung des eingesetzten Deltacyclenüberschusses nur im Massenspektrum nachzuweisen ist. Unter Berücksichtigung der Größe der eingeführten Substituenten scheinen hierfür wohl sterische Gründe ausschlaggebend zu sein.

Durch die Einführung von drei Deltacyclanylresten entsteht, neben den bereits vorhandenen 24 chiralen Kohlenstoffatomen in den Cyclankäfigen, am einfach substituierten Phosphor ein weiteres chirales Zentrum, das das Auftreten diastereomerer Verbindungen des Diphosphanliganden (+)_δ-LH ermöglicht. Bei Raumtemperatur zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum zwei AB-Systeme in einem Verhältnis von 37:63, was diese Annahme bestätigt.

Durch Kristallisation aus Ethanol bei tiefen Temperaturen (-20 °C bis -40 °C) gelang Dormeier die Isolierung von feinen Kristallnadeln, die bei -80 °C gelöst in THF-d₈ in einem Tieftemperatur-³¹P-NMR-Experiment untersucht wurden. Unter diesen Bedingungen ist nur ein Diastereomer (-15.0 ppm und -29.9 ppm) zu beobachten, welches im Weiteren als Diastereomer A bezeichnet wird. Eine schrittweise Erwärmung der Probe führt erst bei -20 °C zum Auftreten eines zweiten AB-Systems von Diastereomer B (-10.8 ppm und -31.7 ppm) im ³¹P-NMR-Spektrum. Bei dieser Temperatur ver-

schieben sich die Signale des schon bei -80 °C zu beobachtenden Diastereomers A nach -12.8 ppm und -30.2 ppm. Weiteres Erwärmen auf Raumtemperatur und längeres Stehenlassen führt schließlich wieder zu der bereits bekannten Diastereomerenverteilung von 26 % de (A) und einer chemischen Verschiebung der Peaks von -11.3 ppm und -30.7 ppm für Diastereomer A und -10.1 ppm und -34.9 ppm für Diastereomer B. Wird die Probe jetzt erneut auf -80 °C abgekühlt, ändert sich das ermittelte Verhältnis nicht und bleibt konstant. Die Ergebnisse des Tieftemperatur-³¹P-NMR-Experiments bestätigen die Annahme, dass sich beide Diastereomere A und B von (+)_δ-LH bei Raumtemperatur in einem dynamischen Gleichgewicht befinden.

Die röntgenographische Untersuchung der aus Ethanol bei tiefen Temperaturen gewonnenen Kristalle bestätigte die Struktur des 9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Rests. Ferner belegt sie, dass, wie von Reimer vorhergesagt, alle Phosphoratome exo-ständig, vom Deltacyclankäfig weg gerichtet sind. Aussagen über die absolute Konfiguration am chiralen Phosphor waren jedoch nicht möglich, da das am Phosphor verbleibende Proton nicht lokalisiert werden konnte [35,36]. Hier sei in diesem Zusammenhang nur kurz erwähnt, dass bei der Benennung der eingeführten Substituenten im Weiteren auf ihren systematischen Namen Octahydro-6-phenyl-1,2,4-methenopentalen-5-yl verzichtet und statt dessen die einfachere Bezeichnung 9-Phenyldeltacyclan-8-yl verwendet wird. Diese von 8-Phenyldeltacyclen sich in der Nummerierung unterscheidende Benennung ergibt sich aus einer Änderung in der Prioritätenreihenfolge nach der Einführung des Phosphorsubstituenten.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ockerfarbige Rückstand zur Reinigung in wenig Benzol aufgenommen und über eine 10 cm lange Kieselgelsäule mit Benzol/PE (1:1) eluiert. Entfernt man das Laufmittel, erhält man den Metallkomplex [(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ als farbloses Pulver in mäßigen Ausbeuten. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts (Abbildung 3.2) zeigt die AB-Spinkopplungsmuster der zwei entstandenen Diastereomere in einem Verhältnis von 2.8:1 (48 % de), wobei das Diastereomer mit der niedrigeren chemischen Verschiebung im Weiteren als Diastereomer A bezeichnet wird.

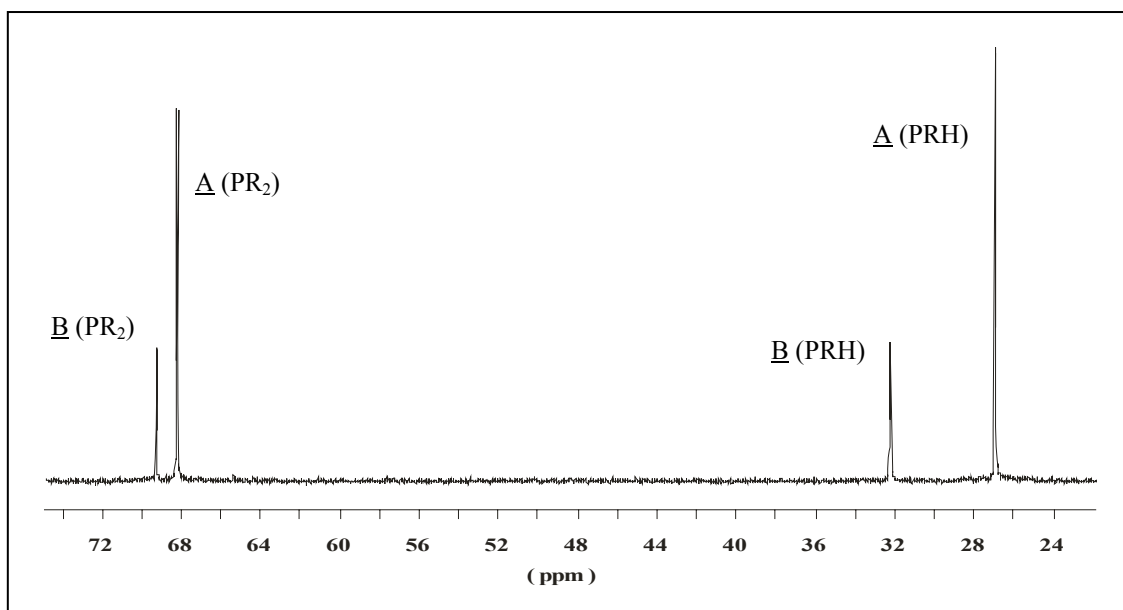


Abbildung 3.2: ³¹P-NMR-Spektrum von [(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ in C₆D₆.

Eine eindeutige Zuordnung der Signale gelang durch die Aufnahme eines protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums. Die bei niedrigeren ppm-Werten liegenden Peaks mit $\delta = 27.1$ ppm (d, $^2J_{PP} = 8.4$ Hz, A) und $\delta = 32.4$ ppm (d, $^2J_{PP} = 7.2$ Hz, B) zeigen hier jeweils eine zusätzliche Aufspaltung. Die gemessenen PH-Kopplungskonstanten betragen für Diastereomer A $^1J_{PH} = 320$ Hz und für B $^1J_{PH} = 321$ Hz. Somit sind die beiden Wasserstoff tragenden chiralen Phosphoratome eindeutig bestimmt. Alle ermittelten ³¹P-NMR-Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	27.1 (d, $^2J_{PP} = 8.4$ Hz ($^1J_{PH} = 320$ Hz))	68.4 (d, $^2J_{PP} = 8.4$ Hz)	74
<u>B</u>	32.4 (d, $^2J_{PP} = 7.2$ Hz ($^1J_{PH} = 321$ Hz))	69.4 (d, $^2J_{PP} = 7.2$ Hz)	26

Tabelle 3.1: ³¹P-NMR-Daten von [(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ in C₆D₆.

3.1.2 Molekülstruktur von (*S_P*)-[(+)_δ-LH]Mo(CO)₄

Nach erfolgreicher Synthese von [(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ war nun eine Anreicherung oder die Isolierung eines der beiden entstandenen Diastereomere von besonderem Interesse. Allerdings schlugen mehrere Versuche dies mittels Säulenchromatographie zu erreichen trotz vielfältiger Variation des Laufmittels fehl. Die Isolierung von Diastereomer A der Molybdänverbindung gelang schließlich durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte nach vier Wochen wenige farblose,

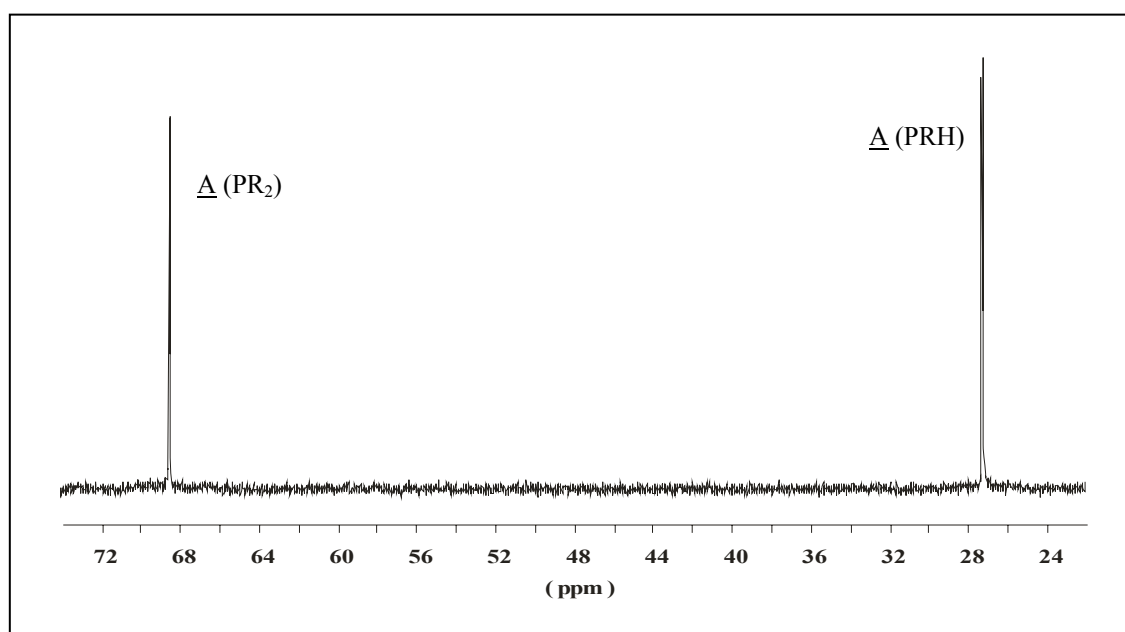


Abbildung 3.3: Ausschnitt aus den ³¹P-NMR-Spektren von (*S_P*)-[(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ in C₆D₆.

prismatische Kristalle. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der isolierten Kristalle (Abbildung 3.3) zeigt nur das ursprünglich stärker angereicherte Diastereomer A mit $\delta = 27.1$ ppm (d, $^2J_{PP} = 8.4$ Hz ($^1J_{PH} = 319$ Hz), PRH) und $\delta = 68.4$ ppm (d, $^2J_{PP} = 8.4$ Hz, PR₂). Der Schluss, dass es sich hierbei um einen bei Raumtemperatur konfigurationsstabilen Chelatkomplex handelt, ist wohl zulässig, da auch bei einer Wiederholung des ³¹P-NMR-Experiments nach einer Woche Stehenlassen der NMR-Probenlösung bei Raumtemperatur immer noch keine Signale des zweiten Diastereomers B im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten waren.

Mit den erhaltenen Kristallen konnte eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zur Strukturbestimmung durchgeführt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Das Molybdäncarbonylderivat besitzt eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur. Das

chirale Phosphoratom im chelatbindenden Liganden ist (*S*)-konfiguriert [38]. Die Metall-Carbonylkohlenstoff-Abstände liegen zwischen 1.991 und 2.036 Å. Die Molybdän-Phosphor-Bindungslängen betragen 2.475 für P1 und 2.526 Å für P2. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird mit P1 immer das chirale einen und mit P2 immer das

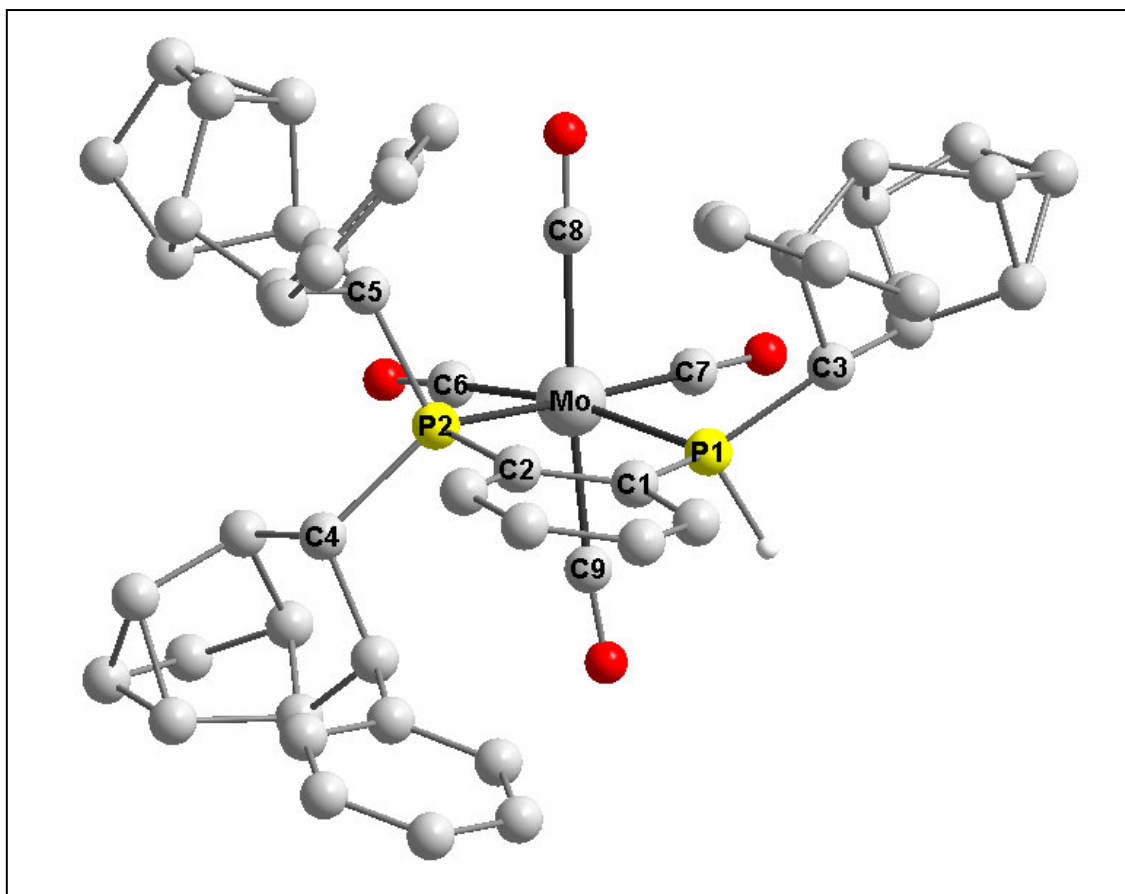


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von (*S_p*)-[(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ – Darstellung ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

achirale zwei Deltacyclopentyl-Reste tragende Phosphoratom des komplexierten Liganden benannt. Die Bindungswinkel am Zentralatom in der den Chelatliganden einschließenden Ebene P1–P2–C4–C3 liegen zwischen 80.26 und 96.26 °, wobei der Winkel P1–Mo–P2 aufgrund der vorgegebenen Ligandengeometrie den kleinsten Wert aufweist. Beide Phosphoratome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Bindungswinkel sind am chiralen (*S*)-konfigurierten Phosphoratom (95.93 bis 126.27 °) aufgrund der vier unterschiedlichen Substituenten deutlich größer als am achiralen Phosphor (101.66 bis 109.27 °). Der Chelatfünfring liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -2.08 ° in δ -helikaler Konformation vor. Tabelle 3.2 gibt einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (*S_p*)-[(+)_δ-LH]Mo(CO)₄ wieder.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		d) <u>Bindungswinkel an Mo</u> [°]:	
Mo – P1	2.475(0)	P1 – Mo – P2	80.26(0)
Mo – P2	2.526(0)	P2 – Mo – C6	96.26(0)
Mo – C7	1.991(0)	C6 – Mo – C7	91.31(0)
Mo – C6	2.00(0)	C7 – Mo – P1	92.81(0)
Mo – C8	2.036(0)	C8 – Mo – C9	175.1(0)
Mo – C9	2.031(0)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		e) <u>Diederwinkel</u> [°]:	
C1 – P1 – Mo	110.89(0)	P1 – P2 – C6 – C7	-9.1(0)
H1 – P1 – Mo	114.73(0)	C1 – C2 – P2 – P1	-2.08(0)
C3 – P1 – H1	95.93(0)	P1 – C8 – C6 – C9	-6.04(0)
C3 – P1 – Mo	126.27(0)	P2 – C8 – C7 – C9	4.79(0)
c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:			
C2 – P2 – Mo	109.27(0)		
C2 – P2 – C5	102.36(0)		
C2 – P2 – C4	101.49(0)		
C4 – P2 – C5	106.66(0)		

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (S_P)-[(+)_δ-LH]Mo(CO)₄.

4 RHODIUM- UND IRIDIUM-HALBSANDWICH-KOMPLEXE MIT (+)₈-LH

Die Übergangsmetalle Rhodium und Iridium nehmen eine zentrale Rolle in der Komplexchemie ein. Sie besitzen aufgrund ihrer nur teilweise gefüllten d-Schale hervorragende Eigenschaften als Komplexbildner. In den am häufigsten auftretenden Oxidationsstufen (+I) und (+III) dieser Metalle sind in der Literatur zahlreiche Strukturtypen von Organometallkomplexen mit einer Vielzahl unterschiedlicher einzähniger und mehrzähniger Liganden eingehend charakterisiert worden. Neben mehrkernigen Strukturen mit verbrückenden Chelatliganden, sind vor allem einkernige Komplexe von besonderem Interesse, da ihr Einsatz in verschiedensten Katalysesystemen von außerordentlichen Erfolg gekrönt sein kann, wie seit Wilkinson bekannt ist [6].

In dieser Arbeit werden Metallkomplexe mit vier, sich in einer pseudotetraedrischen Umgebung anordnenden Liganden dargestellt. Pseudotetraedrisch deshalb, weil der π -Ligand Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) eigentlich nicht eine, sondern drei faciale Koordinationstellen besetzt, was genau genommen zu einer oktaedrischen Umgebung am zentralen Metall führt. Solche Verbindungen werden aufgrund ihrer Struktur auch als Halbsandwich-Komplexe mit „dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie“ bezeichnet. Eine andere Koordinationsstelle bei den in der vorliegenden Arbeit dargestellten Komplexen wird immer durch ein Halogen besetzt und an die zwei noch verbleibenden bindet ein Chelatdiphosphan.

Sind alle vier Substituenten am Zentralatom unterschiedlich, entsteht ein Chiralitätszentrum und es bilden sich analog dem asymmetrischen Kohlenstoff zwei enantiomere Verbindungen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.

Beim Einsatz von optisch aktiven Liganden wie Aminosäuren [39,40], Schiffbasen [41,42] oder Diphosphanen [43] in der Komplexsynthese enthalten die entstehenden Halbsandwich-Verbindungen neben dem chiralen Metall weitere stereogene Zentren. Dies kann zur Ausbildung weiterer enantiomerer oder diastereomerer Verbindungen führen. Wird bei der Komplexsynthese der optisch reine, konfigurationsstabile Chelatdi-

phosphanligand (+)-Prophos eingesetzt, entstehen wie Carmona et al. berichten durch das zusätzliche Stereozentrum im Liganden zwei diastereomere Verbindungen die sich nur in ihren Metallkonfigurationen unterscheiden. Ihr stereochemisches Verhalten und ihre strukturellen Eigenschaften sind von ihm eingehend untersucht worden [44].

Mit dem in dieser Arbeit hergestellten Chelatdiphosphan-Liganden P,P,P'-Tris[(+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl]-1,2-bisphosphanylbenzol (+)₈-LH und einer geeigneten Metallkomplexvorstufe sollte wie oben beschrieben die Bildung von diastereomeren Verbindungen möglich sein, die sich sowohl am Metallzentrum als auch am asymmetrisch substituierten Phosphor in ihren Konfigurationen unterscheiden können. Deren gezielte Darstellung, die eingehende Untersuchung ihrer Eigenschaften und die Lösung ihrer Strukturen wird im Folgenden beschrieben.

4.1 Metallkomplexvorstufen

Bestens bewährt als Ausgangsmaterial beim Aufbau von Halbsandwich-Diphosphankomplexen haben sich zweikernige Verbindungen des Typs [(Cp*MHal)₂(μ-Hal)₂]. Die Rhodiumkomplexvorstufe [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] ist in einer einstufigen Reaktion (Abbildung 4.1) aus den Edukten RhCl₃·3H₂O und Pentamethylcyclopentadien in

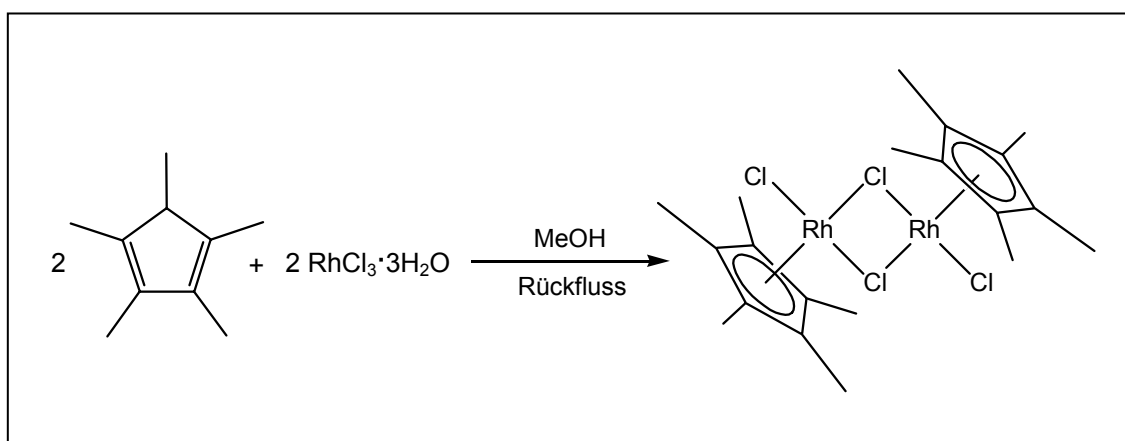


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Rhodiumkomplexvorstufe.

siedendem Methanol leicht darstellbar. Nach Zugabe von Ether und Vervollständigung der Kristallisation in der Kälte erhält man rotes [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] in 78 % Ausbeute [45]. Durch Einengen des Filtrats und erneute Kristallisation kann die Ausbeute auf

über 95 % gesteigert werden. Eine abschließende Reinigung durch Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan ist nicht zwingend erforderlich, da die Qualität des gewonnenen Produkts für weitere Umsetzungen ausreichend ist. In der Literatur finden sich etliche Vorschriften zur weiteren Derivatisierung dieser Komplexvorstufe. Eine Überführung in das Bromderivat [46] oder das Iodderivat [47] gelingt bereits mit einfachen Austauschreaktionen zwischen [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und einem Überschuss des entsprechenden Alkalihalogenids in Aceton.

Die Darstellung der analogen Iridiumkomplexvorstufe [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂] erfolgt auf ähnlich unkompliziertem Weg [48]. Somit stehen für die Synthese der Diphosphankomplexe mit dem Liganden (+)₈-LH leicht zugängliche Metallvorstufen zur Verfügung.

4.2 {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}PF₆

Bei der direkten Umsetzung der oben beschriebenen Metallkomplexvorstufen mit Diphosphanliganden können je nach Wahl der Reaktionsbedingungen prinzipiell verschiedene Komplextypen erhalten werden. Zum einem ist die Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse und zum anderen die Wahl des Solvens dafür ausschlaggebend. Werden die beiden Edukte, die dimere Metallvorstufe und der zweizählige Chelatligand in einem molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt, erhält man zweikernige Komplexe, die über den Diphosphanliganden miteinander verbrückt sind [49]. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 entscheidet das bei der Umsetzung verwendete Solvens über die Struktur der erhaltenen monomeren Komplexe. Apolare Lösungsmittel liefern neutrale Halbsandwich-Komplexe bei denen der Chelatligand nur monodentat gebunden ist, während aus Umsetzungen in polaren Solventien einkernige ionische Verbindungen mit bidentat koordinierten Liganden erhalten werden [50]. Im letzteren Fall verdrängt das zweite zur Koordination an das Metall befähigte Atom des Liganden ein Halogenid aus dem Komplexverband. Dieses dient dem dadurch entstehenden Komplexkation als Gegenion. Die Halogenidgegenionen können später in einfachen Metathesereaktionen gegen andere Anionen ausgetauscht werden. Dies geschieht häufig mit der Absicht das

Kristallisationsverhalten ionischer Komplexe zu verbessern. Im Sinne der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit wurden nach den oben allgemein beschriebenen Synthesewegen monomere ionische Halbsandwich-Komplexe mit bidentat gebundenen Chelatliganden synthetisiert.

4.2.1 Synthese

In einem Schlenkrohr werden Metallkomplexborstufe $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ und Ligand (+)_δ-LH in einem molaren Verhältnis von 1:2 in wenig Methanol vorgelegt. Nach 30 Minuten Rühren gibt man festes Metathesereagens NH_4PF_6 zu der klaren, rotgelben Lösung. Sofort ist eine deutliche Farbaufhellung in Richtung gelb und eine allmählich einsetzende Trübung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Nach weiteren zwei

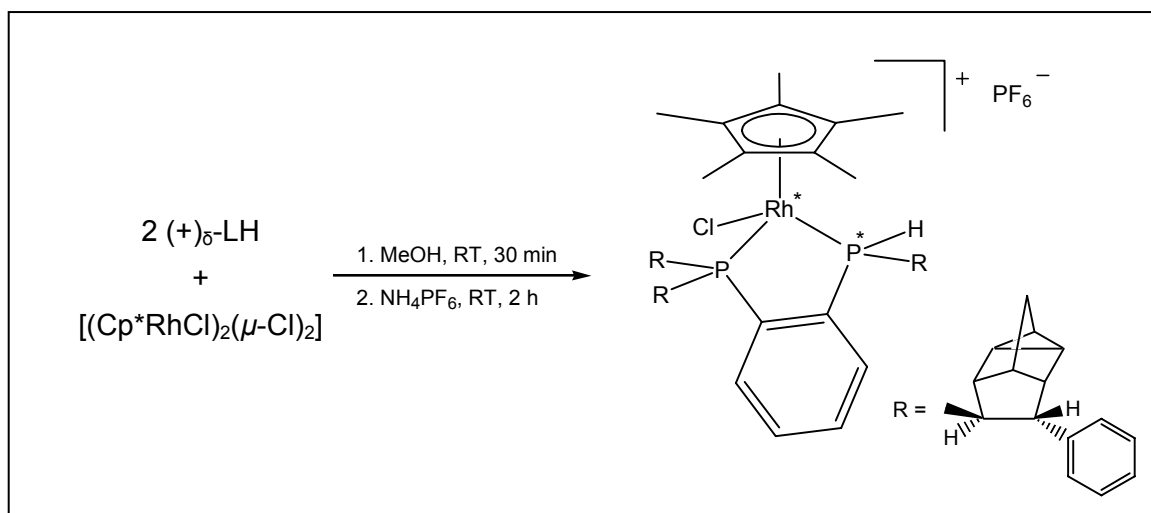


Abbildung 4.2.1: Synthese von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}^+\text{PF}_6^-$ – 4 mögliche Diastereomere.

Stunden Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und zurück bleibt ein gelber Feststoff. Dieser wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Celite filtriert und so von unlöslichen anorganischen Bestandteilen, wie während der Reaktion gebildetes NH_4Cl und nicht umgesetztes NH_4PF_6 , befreit. Aus der erhaltenen klaren, gelben Lösung gewinnt man nach abermaligem Entfernen des Solvens das Produkt $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}^+\text{PF}_6^-$ in über 90 % Ausbeute (Abbildung 4.2.1).

Abbildung 4.2.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}^+\text{PF}_6^-$ in CDCl_3 (nicht mit abgebildet ist das PF_6^- -Signal bei -144.2 ppm). Deutlich ist die oben angesprochene Bildung aller theoretisch möglichen vier

Diastereomere A (19 %), B (37 %), C (26 %) und D (18 %) ohne die übermäßige Anreicherung eines einzelnen zu erkennen. Jeweils zwei der insgesamt acht Signale, eines aus der niedrigeren und eines aus der höheren ppm-Region, gehören zu einem Diastereomer und bilden ein ABX-Spinsystem. Jedes einzelne Signal besteht aus vier Linien, einem Dublett vom Dublett. Die zwei Phosphoratome eines Diastereomers koppeln jeweils über das zentrale Metall miteinander (²J_{PP}-Kopplung) und ergeben somit ein Dublett. Die zweite Aufspaltung der Signale erklärt sich durch die neben der

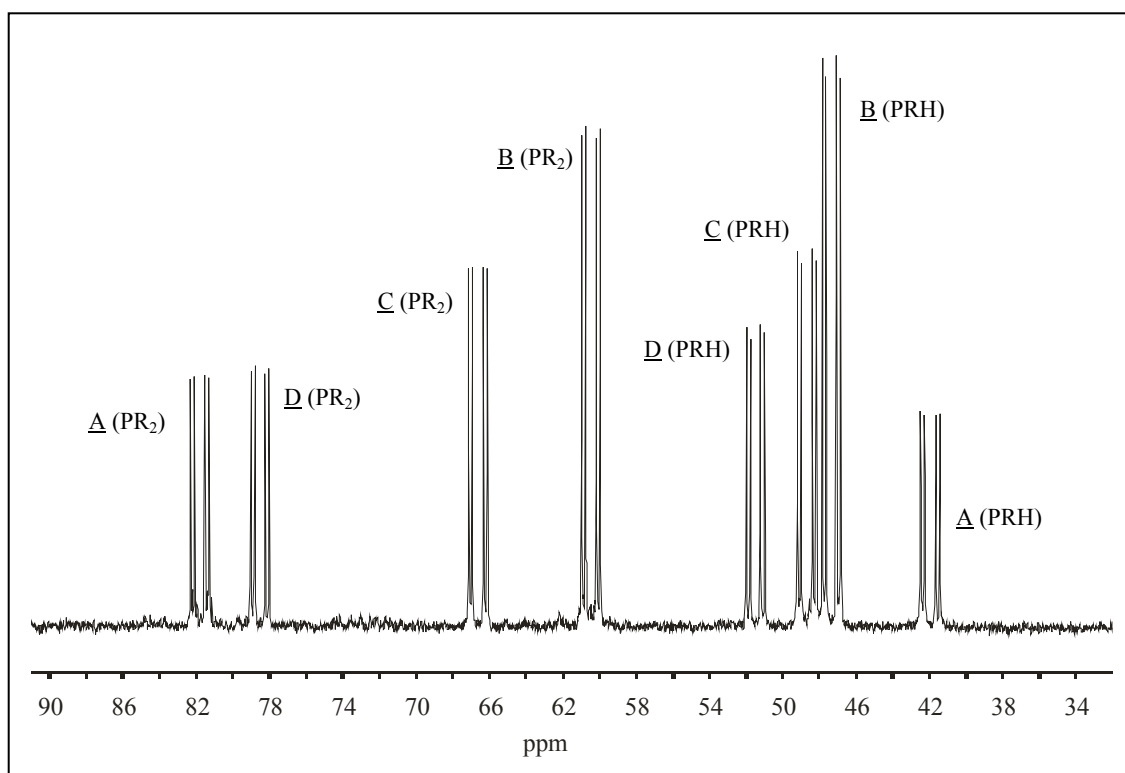


Abbildung 4.2.2: Ausschnitt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}PF₆ in CDCl₃.

Phosphor-Phosphor-Kopplung zusätzlich vorhandenen Wechselwirkung der Phosphoratome mit den Rhodiumkernen (¹J_{PRh}-Kopplung). Bei den innerhalb eines Diastereomers auftretenden beiden Phosphor-Rhodium-Kopplungen ist darauf hinzuweisen, dass sie wegen der Unterscheidbarkeit der zwei Phosphoratome nicht gleich sein müssen und leicht voneinander differierende Werte annehmen können. Eine Ermittlung der zusammengehörenden Signalpaare ist dennoch möglich und erfolgt aufgrund gleicher PP-Kopplungskonstanten (²J_{PP}) in einem Diastereomer. Sowohl die ermittelten Werte der Phosphor-Phosphor-Kopplungen (²J_{PP} = 32.0 bis 36.6 Hz) als auch die der Phosphor-Rhodium-Kopplungen (¹J_{PP} = 127.4 bis 133.9 Hz) liegen in dem für ionische Chelatdiphosphan-Komplexe erwarteten Bereich [44,51,52].

Anhand eines weiteren NMR-Experiments können die Signale der Phosphoratome mit der verbleibenden P-H-Funktion eindeutig lokalisiert werden. Bei Aufnahme eines protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums zeigen die vier Signale der rechten Hälfte des Spektrums eine weitere Aufspaltung (PH-Kopplung), wohingegen die linke Hälfte des Spektrums unverändert ist. Die Ergebnisse der ³¹P-NMR-Spektroskopie sind in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst.

In den protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektren der im Folgenden beschriebenen Verbindungen kommt es häufig zu Peaküberlagerungen, außerdem sind die Signale oft schlecht aufgelöst und zeigen viele Feinkopplungen in den Peakspitzen. In den ¹H-NMR-Spektren sind die PH-Signale ebenfalls häufig überlagert. Die angegebenen PH-Kopplungskonstanten der Diastereomere werden entweder aus den protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektren oder aus den ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Trotzdem können die PH-Kopplungskonstanten nicht für jedes Diastereomer ermittelt werden. Soweit dies jedoch möglich ist, werden sie im Text angegeben. Im Falle von {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}PF₆ können die PH-Kopplungskonstanten für alle Diastereomere A (¹J_{PH} = 372 Hz), B (¹J_{PH} = 402 Hz), C (¹J_{PH} = 361 Hz) und D (¹J_{PH} = 391 Hz) bestimmt werden.

An dieser Stelle sei zur Erklärung noch erwähnt, dass die vier Diastereomere im weiteren Verlauf dieser Arbeit stets mit den Buchstaben A, B, C und D bezeichnet werden. Wobei als Diastereomer A willkürlich das mit der niedrigsten chemischen Verschiebung für sein chirales Phosphoratom (PRH), als Diastereomer B das mit der zweitniedrigsten chemischen Verschiebung usw. bezeichnet wird. Ihre prozentualen Anteile werden durch Integration geeigneter Peaks, hier der PR₂-Signale, bestimmt.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	41.9 (dd, ² J _{PP} = 36.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 133.9 Hz)	81.8 (dd, ² J _{PP} = 36.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 128.2 Hz)	19
<u>B</u>	47.3 (dd, ² J _{PP} = 34.9 Hz, ¹ J _{PRh} = 125.7 Hz)	60.5 (dd, ² J _{PP} = 34.9 Hz, ¹ J _{PRh} = 131.2 Hz)	37
<u>C</u>	48.3 (dd, ² J _{PP} = 32.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.4 Hz)	66.6 (dd, ² J _{PP} = 32.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 131.6 Hz)	26
<u>D</u>	51.5 (dd, ² J _{PP} = 36.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 127.4 Hz)	78.5 (dd, ² J _{PP} = 36.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 127.4 Hz)	18

Tabelle 4.2.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}PF₆ in CDCl₃.

Das nächste Ziel ist nun vorgegeben, nämlich die Anreicherung oder die Isolierung eines der entstandenen Diastereomere.

4.2.2 Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}PF₆

Zunächst wurde versucht, eine Anreicherung eines Diastereomers mittels Säulenchromatographie zu erzielen. Alle Versuche dahingehend schlugen trotz einer Vielzahl getesteter Laufmittel aber fehl. Die ³¹P-NMR-Spektren der chromatographierten Diastereomerenmischungen zeigen nicht den gewünschten Effekt. Im Gegenteil die Spektren weisen über weite Bereiche eine Vielzahl neu hinzugekommener, nicht interpretierbarer

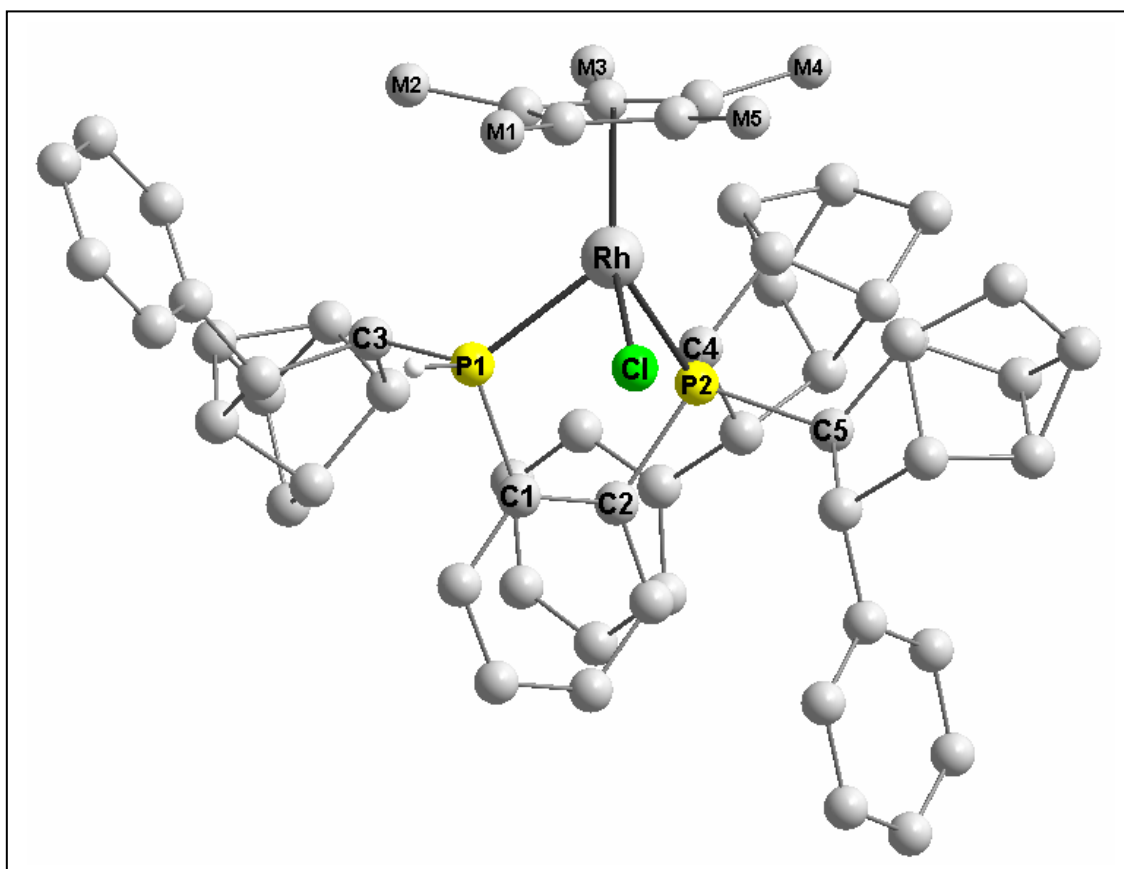
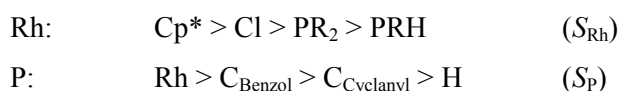


Abbildung 4.2.3: Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}PF₆ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

Signale auf. Grund hierfür sind die Zersetzung des empfindlichen kationischen Komplexes {Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}PF₆ in nicht näher bestimmbar Verbindungen oder unkontrollierbare Oxidationsprozesse. Zum angestrebten Ziel, einer Isolierung eines Diastereomers, führte schließlich fraktionierte Kristallisation aus der zunächst erhaltenen Vierermischung. Durch langsames Eindiffundieren von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}PF₆ erhält man orange, prismatische Kristalle, die für

eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet sind. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2.3 dargestellt. Mit Hilfe der auf π -gebundene Liganden erweiterten Sequenzregeln von Cahn, Ingold und Prelog kann an beiden Chiralitätszentren des Komplexes die Prioritätenreihenfolge der Substituenten und damit die absolute Konfiguration des kristallisierten Diastereomers wie folgt bestimmt werden [53,54].



Beide Chiralitätszentren des Moleküls, der zentrale Rhodiumkern und der asymmetrisch substituierte Phosphor, sind demnach (*S*)-konfiguriert. Der Chelatring ist etwas verdreht und liegt in δ -helikaler Konformation vor. Der Diederwinkel C1–C2–P2–P1 beträgt -7.30° . In Tabelle 4.2.2 sind die wichtigsten Bindungsparameter zusammengefasst. Der Cyclopentadienyling ist nahezu planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.197 und 2.299 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.426 Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Abweichungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 4.23° und 11.42° , wobei die den raumerfüllenden Deltacyclanyl-Resten zugewandten Methylgruppen M2 (10.68°), M3 (11.15°) und M4 (11.42°) stärker ausgelenkt sind als die dem Halogen zugewandten Methylgruppen M1 (4.23°) und M5 (6.07°). Die Benennung der Methylgruppen erfolgt beginnend bei der sich in Abbildung 4.2.3 links des Halogens befindlichen mit M1 und setzt sich im Uhrzeigersinn mit M2 bis M5 fort. Diese Übereinkunft wird in der ganzen vorliegenden Arbeit beibehalten. Der Abstand des Metallzentrums vom Mittelpunkt des Cp*-Liganden bewegt sich mit 1.881 Å, genauso wie die Rhodium-Chlor-Bindungslänge von 2.400 Å in dem für derartige Komplexe üblichen Bereich [44,55,56].

Das gilt für die beiden Metall-Phosphor-Abstände 2.260 Å für P1 und 2.360 Å für P2 [57,58], wobei mit P1 das chirale und mit P2 stets das achirale Phosphoratom benannt wird. Die Bindungslänge zu P1 ist um 0.1 Å kürzer als zu P2, was unter Berücksichtigung der Zahl der jeweiligen Deltacyclanyl-Reste, die sterisch sehr anspruchsvoll sind, logisch erscheint.

Zum besseren Verständnis aller in dieser Arbeit angefertigten Röntgenstrukturanalysen sind hier noch einige allgemein gültige Erläuterungen angeführt. Mit C1 wird das an den chiralen Phosphor P1 bindende Kohlenstoffatom des verbrückenden Benzolrings und mit C2 das an den achiralen Phosphor P2 bindende Kohlenstoffatom bezeichnet.

C3, C4 und C5 stehen für die an die Phosphoratome bindenden Kohlenstoffatome der Deltacyclanyl-Reste. Die Nummerierung erfolgt ausgehend von Kohlenstoffatom C3, das an den chiralen Phosphor P1 bindet, und setzt sich im Uhrzeigersinn mit C4 und C5 fort. Die Benennung der fünf Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Rings wurde bereits im oberen Absatz erläutert. Diese Konventionen gelten für alle in dieser Arbeit charakterisierten Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexe mit dem Liganden (+)_δ-LH.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.260(1)	P1 – Rh – P2	82.68(2)
Rh – P2	2.360(1)	P2 – Rh – Cl	90.54(2)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.881(0)	Cl – Rh – P1	81.46(2)
Rh – Cl	2.400(1)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	105.93(11)	C2 – P2 – C4	105.48(11)
C3 – P1 – H1	104.22(118)	C4 – P2 – C5	105.08(11)
H1 – P1 – C1	107.23(116)	C5 – P2 – C2	103.57(11)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	- 7.30(16)		

Tabelle 4.2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{Cp^*RhCl[(+)\delta\text{-LH}]\}PF_6$.

Mit den erhaltenen Kristallen wurde im Anschluss ein ³¹P-NMR-Experiment durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2.4 dargestellt. Man sieht eindeutig, dass unter den gegebenen Bedingungen nur ein Diastereomer aus der Lösung kristallisiert. Es handelt sich um das ursprünglich zu 37 % entstandene Diastereomer **B** mit $\delta = 46.7$ ppm (dd, ²J_{PP} = 34.9 Hz, ¹J_{PRh} = 125.7 Hz (¹J_{PH} = 402 Hz), PRH) und $\delta = 59.8$ ppm (dd, ²J_{PP} = 34.9 Hz, ¹J_{PRh} = 131.2 Hz, PR₂). Zur Untermauerung dieses Ergebnisses wurde die überstehende Kristallisationslösung ebenfalls einem ³¹P-NMR-Experiment unterzogen. Neben einigen Zersetzungsprodukten sind immer noch alle vier Diastereomere zu erkennen. Jedoch ist Diastereomer **B** nun deutlich abgereichert, während sich die Verteilung der anderen drei Diastereomere **A**, **C** und **D** kaum verändert hat.

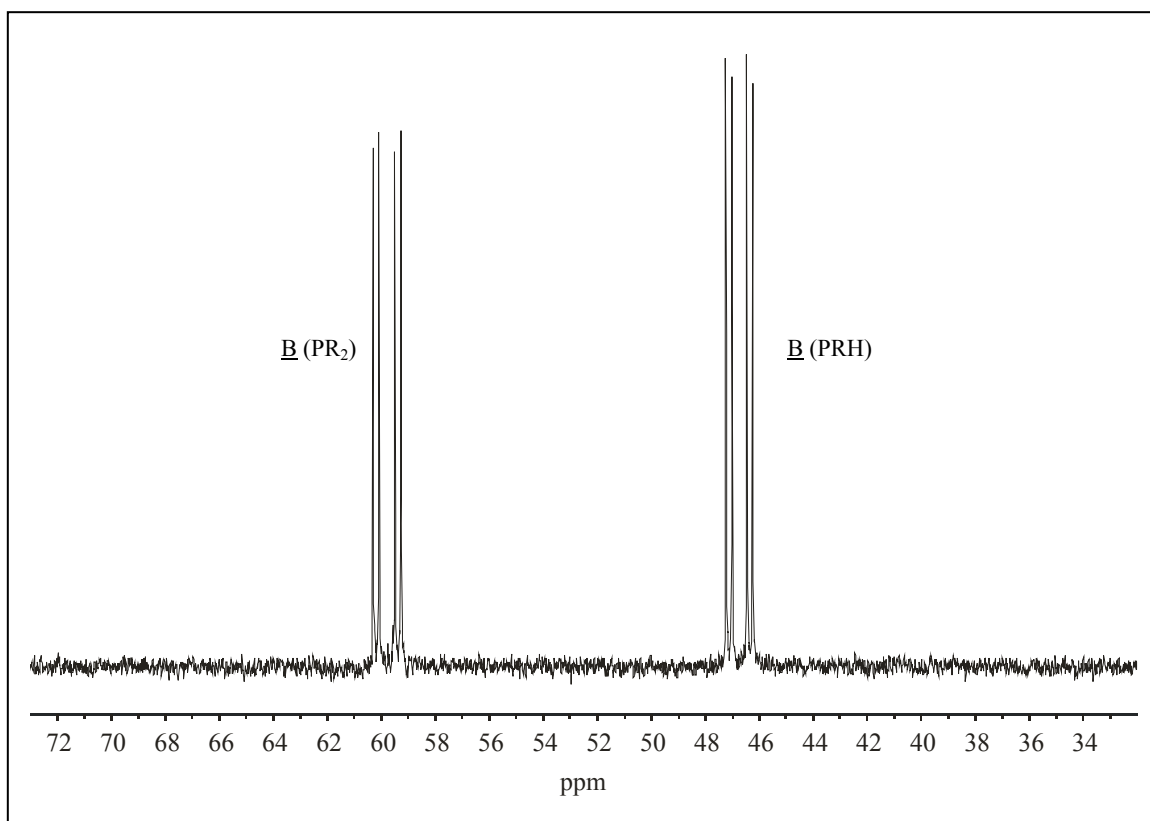


Abbildung 4.2.4: Ausschnitt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ in CDCl₃.

Abschließend wurden noch einige Untersuchungen hinsichtlich der Konfigurationsstabilität der beiden Stereozentren angestellt. Nach sieben Tagen Stehenlassen der NMR-Lösung von Diastereomer B in Deuterochloroform bei Raumtemperatur zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum noch keine Veränderungen. Erst nach sieben Tagen bei 50 °C werden sowohl erste Zersetzungsprodukte als auch die Signale von Diastereomer A sichtbar. Diese Beobachtungen erlauben den Schluss, dass es sich bei (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ um eine äußerst konfigurationsstabile Verbindung handelt. Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration des sich langsam bildenden Diastereomers können aber nicht gezogen werden.

4.3 {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄

4.3.1 Synthese

Die Synthese von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ erfolgt wie oben beschrieben (siehe Kapitel 4.2.1) ausgehend von den gleichen Edukten, der dimeren Metallkomplexvorstufe [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und dem Liganden (+)_δ-LH und ist in Abbildung 4.3.1 schematisch dargestellt. Zur Einführung eines anderen Gegenions wurde im zweiten Reaktionsschritt lediglich das Metathesereagens NH₄PF₆ durch NaBF₄ ersetzt. Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbes Produkt in über 90 % Ausbeute.

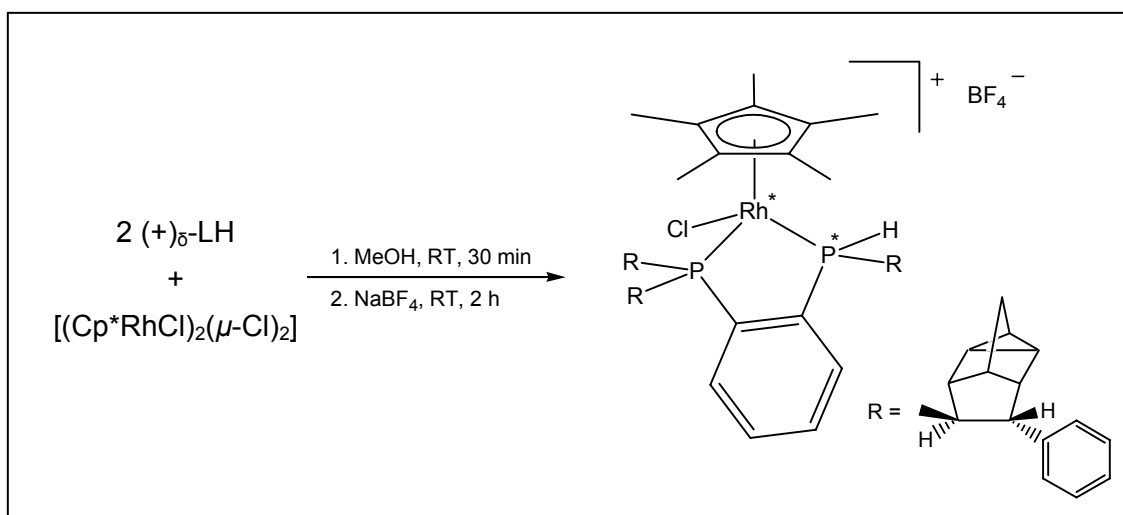


Abbildung 4.3.1: Synthese von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ – 4 mögliche Diastereomere.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ (Abbildung 4.3.2) ist dem von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ sehr ähnlich und zeigt wieder alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (17 %), B (37 %), C (21 %) und D (25 %) mit den typischen ABX-Spinkopplungsmustern. Die Diastereomerenverhältnisse haben sich im Vergleich zu der im vorhergehenden Kapitel synthetisierten Rhodiumverbindung kaum verändert. Die ermittelten Werte der PP-Kopplungskonstanten (²J_{PP} = 32.0 bis 36.6 Hz) sind mit denen von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ vergleichbar. Dasselbe gilt auch für die PRh-Kopplungskonstanten (¹J_{PRh} = 125.9 bis 133.1 Hz). Die chemischen Verschiebungen der einzelnen

Signale zeigen ebenfalls nur geringe Abweichungen. Diese können durch leicht veränderte elektronische Einflüsse, verursacht durch das andere Gegenion, auf das Komplexkation erklärt werden. In der rechten Hälfte des ³¹P-NMR-Spektrums befinden

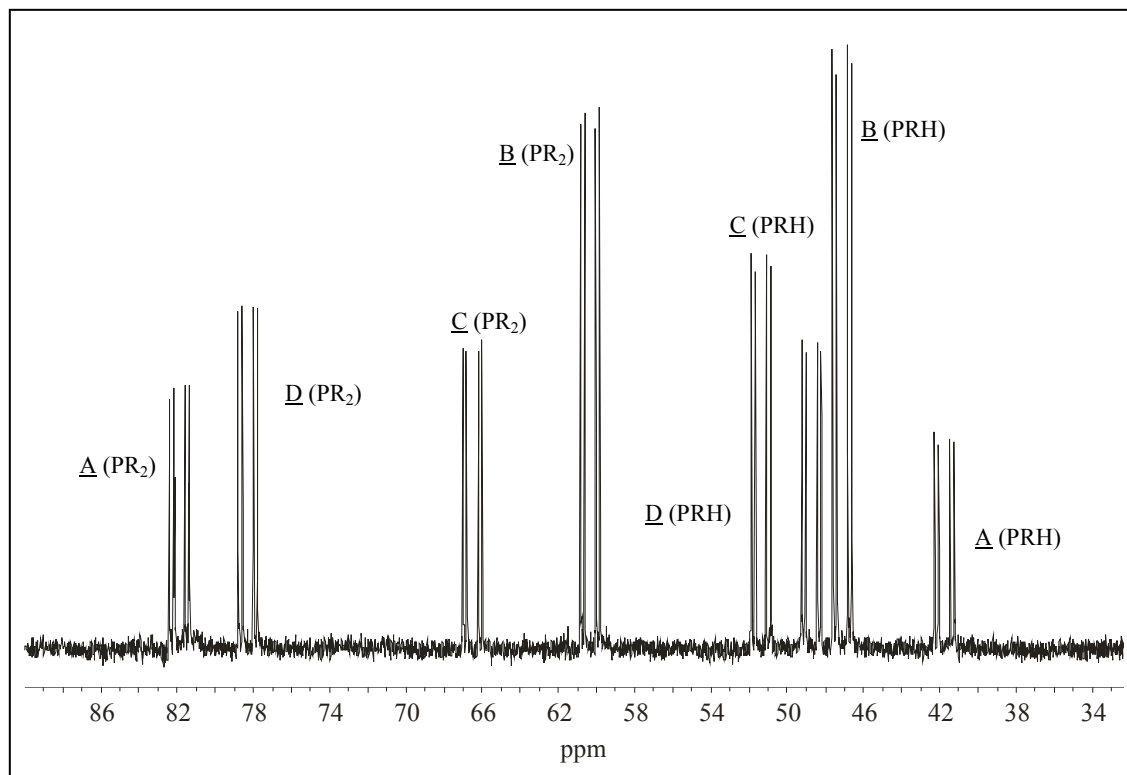


Abbildung 4.3.2: ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ in CDCl₃.

sich die Signale der asymmetrischen Phosphoratome. Dies wird durch die Aufnahme eines protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums eindeutig gezeigt. Die PH-Kopplungskonstanten können für die Diastereomere A (¹J_{PH} = 379 Hz), B (¹J_{PH} = 403 Hz), C (¹J_{PH} = 363 Hz) und D (¹J_{PH} = 392 Hz) bestimmt werden. Auf eine ausführlichere Diskussion dieses Spektrentyps wird an dieser Stelle verzichtet und auf Kapitel 4.2.1 verwiesen. Alle ermittelten ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	41.2 (dd, ² J _{PP} = 36.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 133.1 Hz)	81.4 (dd, ² J _{PP} = 36.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 128.2 Hz)	17
<u>B</u>	46.6 (dd, ² J _{PP} = 34.7 Hz, ¹ J _{PRh} = 125.9 Hz)	59.8 (dd, ² J _{PP} = 34.7 Hz, ¹ J _{PRh} = 131.2 Hz)	37
<u>C</u>	48.1 (dd, ² J _{PP} = 32.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.4 Hz)	65.9 (dd, ² J _{PP} = 32.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 131.6 Hz)	21
<u>D</u>	50.9 (dd, ² J _{PP} = 36.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 127.4 Hz)	77.8 (dd, ² J _{PP} = 36.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 127.4 Hz)	25

Tabelle 4.3.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ in CDCl₃.

4.3.2 Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BF₄

Die Versuche, ein Diastereomer des Produktgemischs mittels Säulenchromatographie anzureichern oder zu isolieren, schlugen wie im Falle der in Kapitel 4.2 dargestellten Rhodiumverbindung alle fehl. Die Isolierung eines Diastereomers gelang schließlich durch fraktionierte Kristallisation. In einer mit n-Hexan überschichteten Acetonlösung

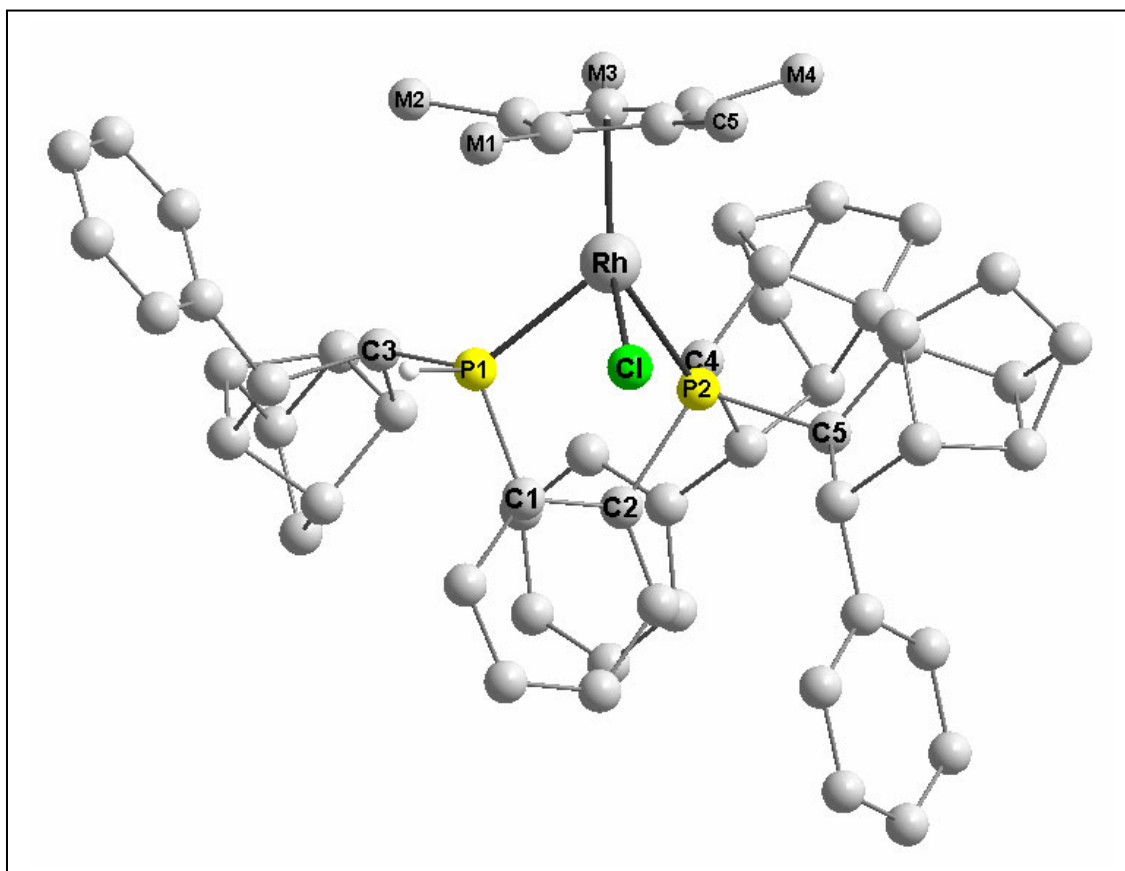
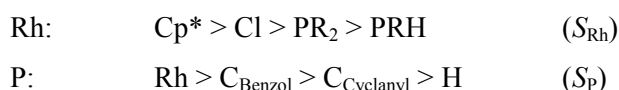


Abbildung 4.3.3: Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BF₄ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

von {Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BF₄ bilden sich nach mehreren Wochen orangegelbe, prismatische Kristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3.3 zu sehen. Mit Hilfe der auf π -gebundene Liganden erweiterten Sequenzregeln kann die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren wie folgt bestimmt werden [53,54].



Sowohl der Rhodiumkern als auch das asymmetrisch substituierte Phosphoratom P1 sind in dem isolierten Diastereomer (*S*)-konfiguriert. Der Chelatring ist leicht gewellt und nimmt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -6.41° eine δ -helikale Anordnung ein. Der Cyclopentadienylring ist nahezu planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.195 und 2.309 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.427 Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Abweichungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 3.62 und 13.28° . Die den raumerfüllenden Deltacyclanyl-Resten zugewandten Methylgruppen M2 (9.95°), M3 (12.48°) und M4 (10.76°) sind stärker ausgelenkt als die dem Halogen zugewandten Methylgruppen M1 (3.62°) und M5 (5.28°). Der Mittelpunkt des Cp*-Liganden ist 1.881 Å vom Metallzentrum entfernt. Die Bindungslängen zum zentralen Rhodium betragen für Chlor 2.408, für P1 2.268 und für P2 2.375 Å und liegen damit wieder in den für diese Komplexe zu erwartenden Bereichen. Der Metall-Phosphor-Abstand ist zu dem geringer substituierten Phosphoratom P1 erneut um ca. 0.1 Å kürzer als zu P2. Es sei darauf hingewiesen, dass von beiden Verbindungen {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ und {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ unter den gewählten Bedingungen jeweils das gleich konfigurierte (*S*_{Rh},*S*_P)-Diastereomer durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden konnte. Beide kristallisieren in einer orthorhombischen Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ an. Unter diesen Gesichtspunkten ist es nicht verwunderlich, dass die Strukturparameter beider Verbindungen nahezu identisch sind. Tabelle 4.3.2 gibt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ wieder.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.268(0)	P1 – Rh – P2	82.51(0)
Rh – P2	2.375(0)	P2 – Rh – Cl	89.99(0)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.892(0)	Cl – Rh – P1	81.95(0)
Rh – Cl	2.408(0)		

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	106.1(0)
C3 – P1 – H1	101.16(0)
H1 – P1 – C1	106.72(0)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

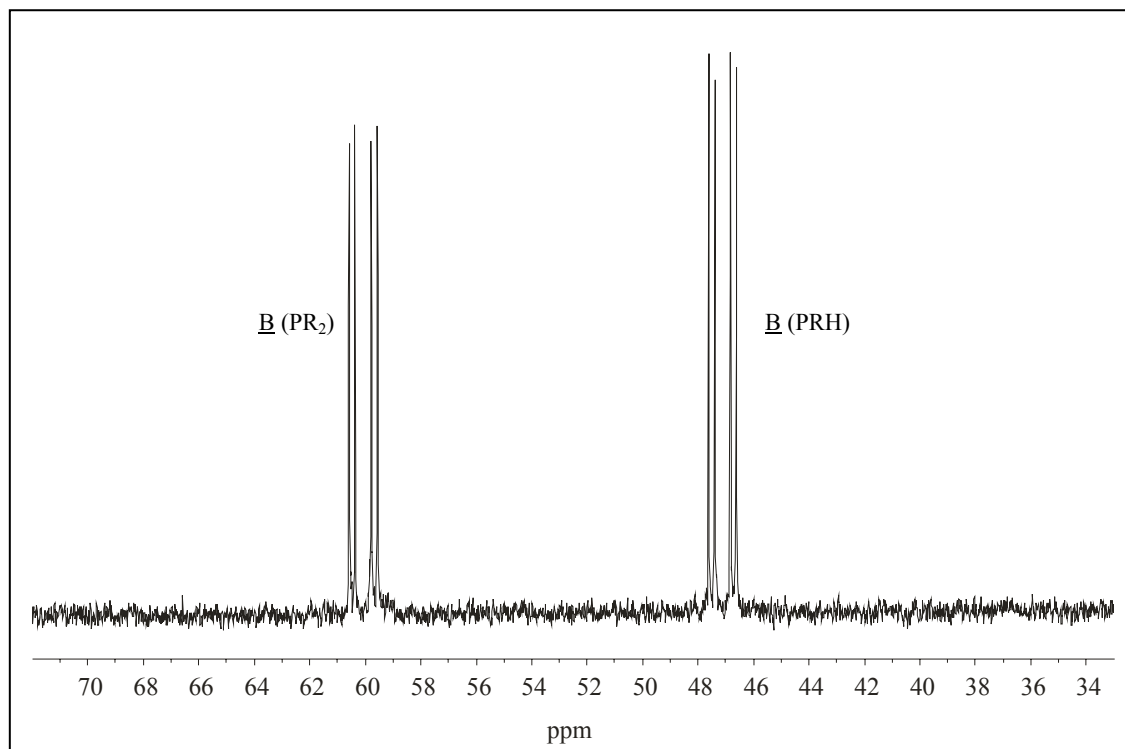
C2 – P2 – C4	105.37(0)
C4 – P2 – C5	105.82(0)
C5 – P2 – C2	103.09(0)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1	-6.41(0)
-------------------	----------

Tabelle 4.3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Einkristalle (Abbildung 4.3.4) bestätigt das Ergebnis aus Kapitel 4.2.1. Wie bei $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ entsprechen auch hier die Signale von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$ jenen

**Abbildung 4.3.4:** ^{31}P -NMR-Spektrum von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$ in CDCl_3 .

von Diastereomer **B** ($\delta = 47.1$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 35.1$ Hz, $^1J_{PRh} = 125.9$ Hz ($^1J_{PH} = 403$ Hz), PRH) und $\delta = 60.1$ (dd, $^2J_{PP} = 35.1$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.6$, PR₂)) der ursprünglichen Mischung und sind mit denen von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ fast identisch. Eine

Wiederholung des ³¹P-NMR-Experiments nach einer Woche Stehenlassen der NMR-Lösung bei Raumtemperatur bringt keine Signale eines anderen Diastereomers zu Tage. Auch bei (S_{Rh}, S_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ handelt es sich damit um eine bei Raumtemperatur konfigurationsstabile Verbindung.

4.4 {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄

4.4.1 Synthese

Die Darstellung von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ wurde analog dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Verfahren durchgeführt und ist in Abbildung 4.4.1 schematisch dargestellt.

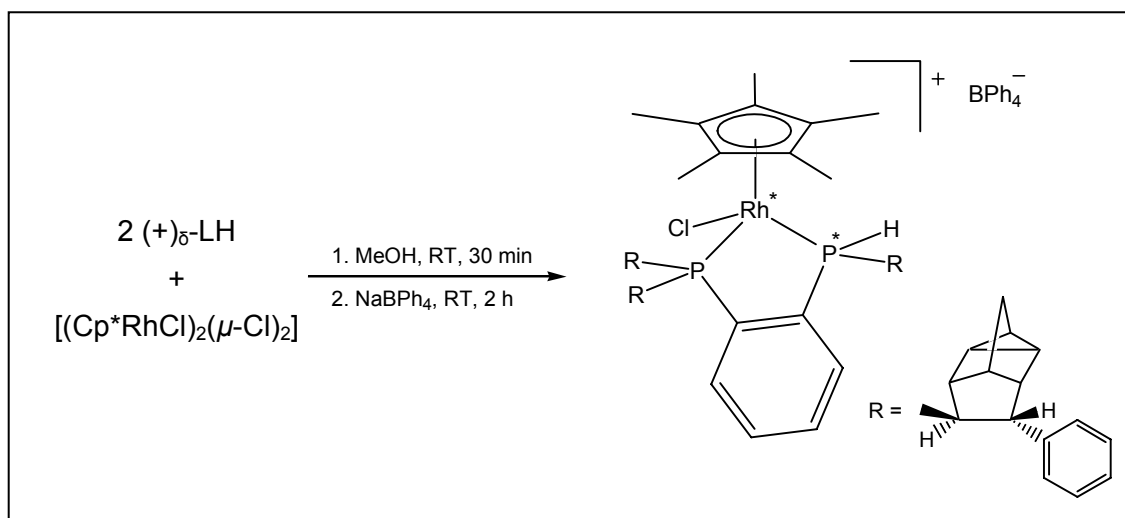


Abbildung 4.4.1: Synthese von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ – 4 mögliche Diastereomere.

Zur Einführung eines anderen Komplexgegenions wurde jedoch im zweiten Reaktionsschritt festes NaBPh₄ zugegeben. Nach Aufarbeitung erhält man die gelbe Rhodiumverbindung in quantitativer Ausbeute.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ (Abbildung 4.4.2) zeigt alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (18 %), B (42 %), C (19 %) und D (21 %) mit den typischen ABX-Spinkopplungsmustern. Die Diastereomerenverhältnisse von {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ haben sich im Vergleich zu den in den vorhergehenden Kapiteln synthetisierten Rhodiumverbindungen nur leicht verändert. Die ermittelten

Werte der PP-Kopplungskonstanten ($^2J_{PP} = 31.9$ bis 36.6 Hz) und PRh-Kopplungskonstanten ($^1J_{PRh} = 125.5$ bis 135.0 Hz) liegen ebenfalls in den für diesen Verbindungstyp schon bekannten Bereichen. Die PH-Kopplungskonstanten können für Diastereomer A ($^1J_{PH} = 358$ Hz), B ($^1J_{PH} = 403$ Hz), C ($^1J_{PH} = 363$ Hz) und D ($^1J_{PH} = 392$ Hz) bestimmt werden. Alle ermittelten ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst.

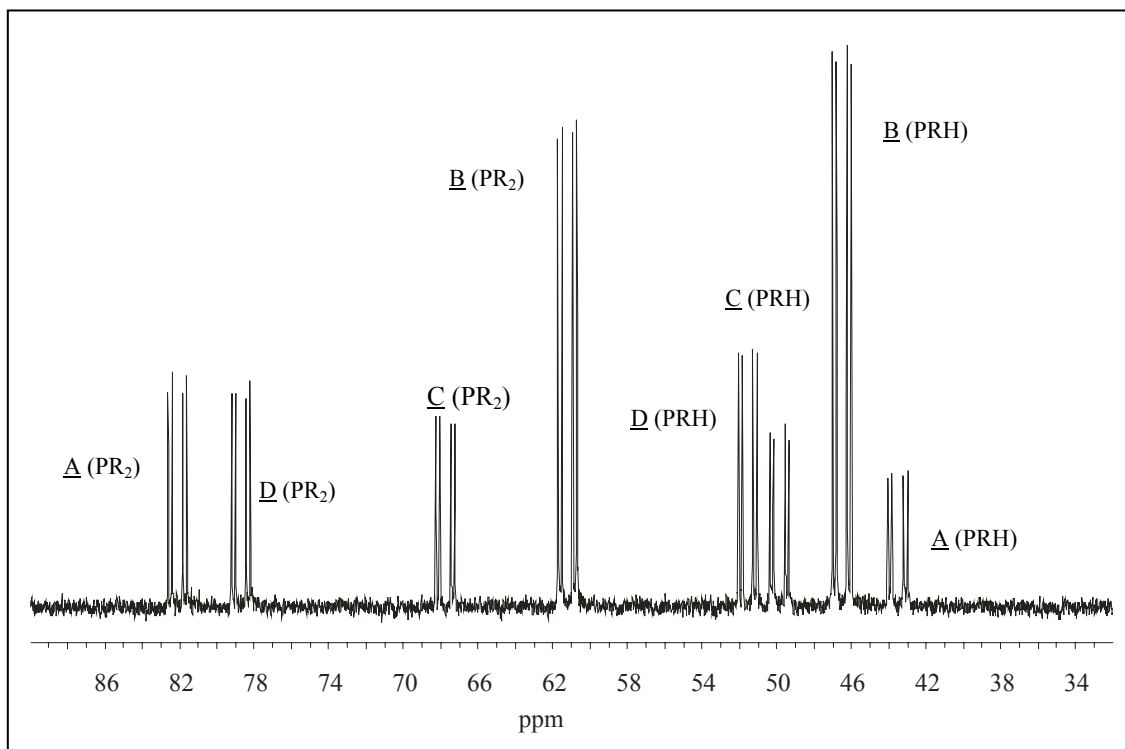


Abbildung 4.4.2: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ in CDCl_3 .

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	43.5 (dd, $^2J_{PP} = 36.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 135.0$ Hz)	82.1 (dd, $^2J_{PP} = 36.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 127.0$ Hz)	18
<u>B</u>	46.5 (dd, $^2J_{PP} = 34.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 125.5$ Hz)	60.5 (dd, $^2J_{PP} = 34.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 130.8$ Hz)	42
<u>C</u>	49.9 (dd, $^2J_{PP} = 31.9$ Hz, $^1J_{PRh} = 132.9$ Hz)	67.7 (dd, $^2J_{PP} = 31.9$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.4$ Hz)	19
<u>D</u>	51.6 (dd, $^2J_{PP} = 36.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 127.0$ Hz)	78.7 (dd, $^2J_{PP} = 36.6$ Hz, $^1J_{PRh} = 126.6$ Hz)	21

Tabelle 4.4.1: ^{31}P -NMR-Daten von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ in CDCl_3 .

4.4.2 Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BPh₄

Durch Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BPh₄ gelang es, wenige hauchdünne nadelförmige Einkristalle zu züchten, die trotz ihrer geringen Schichtdicke für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Abbildung 4.4.3 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse.

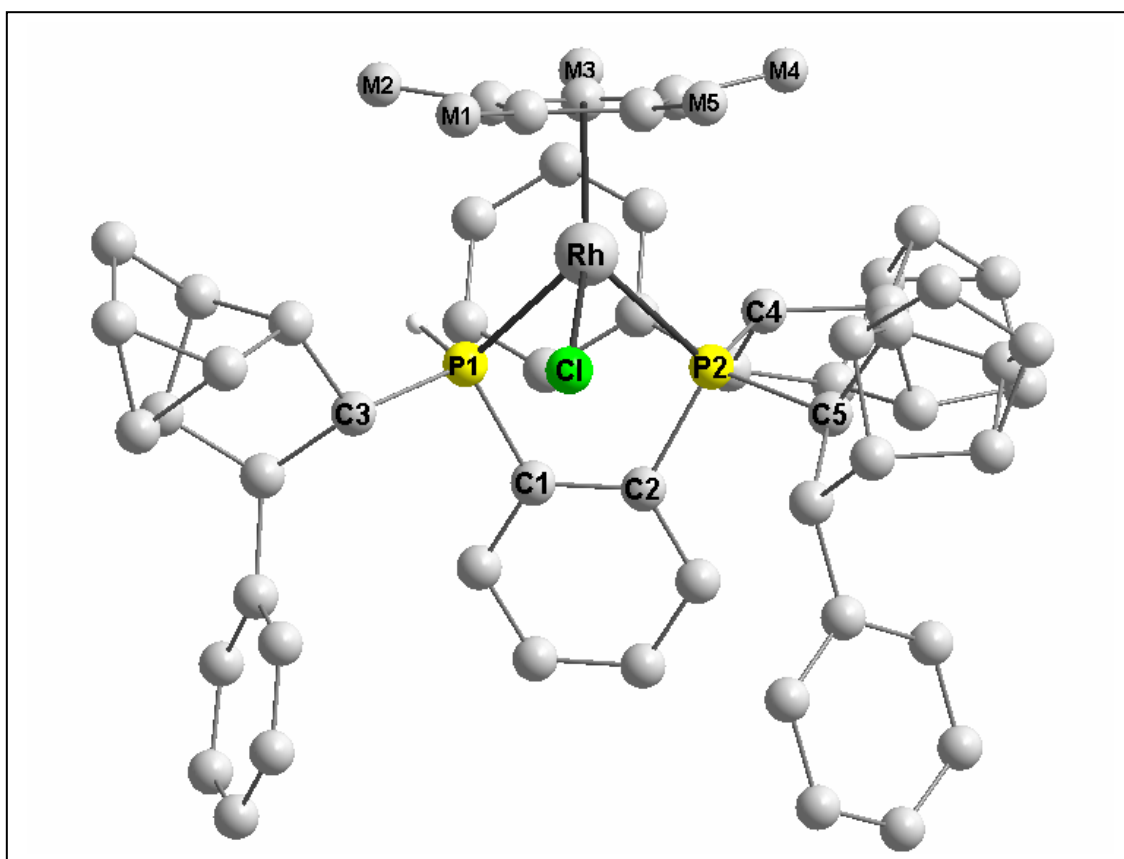
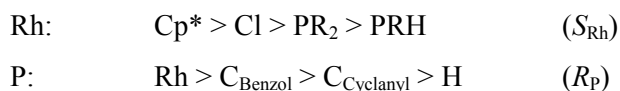


Abbildung 4.4.3: Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp**Rh*Cl[(+)_δ-LH]}BPh₄ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

Mit Hilfe der erweiterten Sequenzregeln wird die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an den beiden Chiralitätszentren und damit die absolute Konfiguration wie folgt bestimmt [53,54].



Das Rhodium-Zentralatom ist wie in den oben diskutierten Fällen (*S*)-konfiguriert. Das chirale Phosphoratom P1 jedoch nimmt in der monoklinen Elementarzelle die entgegengesetzte (*R*)-Konfiguration ein. Dies scheint zunächst erstaunlich, da sich die ³¹P-NMR-Spektren der drei dargestellten Komplexverbindungen nur sehr geringfügig unterscheiden und somit bei gleichen Bedingungen ebenfalls von einer Kristallisation des am stärksten angereicherten (*S*_{Rh},*S*_P)-Diastereomers ausgegangen werden kann. Die Einführung des im Vergleich zu den klassischen anorganischen PF₆- und BF₄-Ionen etwas „organischeren“ BPh₄-Gegenions hat scheinbar genügend großen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften, zumindest auf die Löslichkeit der jeweiligen Diastereomere, um unter gleichen Bedingungen die Kristallisation eines anderen zu begünstigen. Mit der Änderung der Konfiguration am chiralen Phosphor P1 geht eine Änderung der helikalen Chiralität des Chelattrings einher. Der Chelatring im Kation des (*S*_{Rh},*R*_P)-Diastereomers liegt in λ-helikaler Anordnung mit einem Diederwinkel (C1–C2–P2–P1) von 7.44 ° vor.

Als Erklärung hierfür kann angeführt werden, dass das Kohlenstoffatom C1 immer bestrebt sein wird sich etwas stärker in die Richtung des kleineren Substituenten am chiralen Phosphor P1 zu orientieren. In Darstellung 4.4.3 bedeutet das: Weg von dem vor der Zeichenebene liegenden Deltacyclanyl-Rest und hin zu dem hinter der Zeichenebene sich befindenden Proton H1. Da das Kohlenstoffatom C2 in der Zeichenebene zwischen zwei gleich großen Substituenten liegt und dadurch relativ starr fixiert ist, erscheint es logisch, dass ein Vertauschen von großem und kleinem Substituenten an P1 immer entweder ein geringfügiges Hineintreten in die Zeichenebene oder ein Heraus-treten aus der Zeichenebene von C1 zur Folge hat. Das heißt, durch eine Konfigurationsumkehr am Phosphor P1 verändert sich die Position von C1 relativ zur Ebene P1–P2–C2, damit der Diederwinkel C1–C2–P2–P1 und in letzter Konsequenz auch die helikale Chiralität des Chelattrings. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass sich diese Erklärung mit späteren Befunden deckt (siehe Kapitel 4.7.3).

Der Cyclopentadienylring in (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp**RhCl*[(+)₈-LH]}BPh₄ ist nahezu planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.182 und 2.500 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.422 Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Abweichungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 4.31 und 11.34 °. Die den raumerfüllenden Deltacyclanyl-Resten zugewandten Methylgruppen M2 (8.23 °), M3 (11.34 °) und M4 (9.15 °) sind stärker ausgelenkt als die dem Halogen zugewandten Methylgruppen M1 (4.31 °) und M5 (7.72 °), wobei letztere

jedoch etwas mehr aus der Ebene abweicht als in den (*S*_{Rh},*S*_P)-konfigurierten Diastereomeren. Der Mittelpunkt des Cp*-Liganden ist 1.876 Å vom Metallzentrum entfernt. Die Bindungslängen zum zentralen Rhodium betragen für Chlor 2.391, für P1 2.289 und für P2 2.317 Å und liegen wieder in den für diese Komplexe zu erwartenden Bereichen. Der Metall-Phosphor-Abstand in (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ ist zum chiralen Phosphoratom P1 wieder etwas geringer als zu P2, hier jedoch nur um ca. 0.04 Å. In Tabelle 4.4.2 sind alle wichtigen Bindungsparameter zusammengefasst.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.289(1)	P1 – Rh – P2	83.71(5)
Rh – P2	2.313(2)	P2 – Rh – Cl	91.50(4)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.876(4)	Cl – Rh – P1	86.03(5)
Rh – Cl	2.391(3)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	105.79(22)	C2 – P2 – C4	104.45(22)
C3 – P1 – H1	102.32(207)	C4 – P2 – C5	105.70(22)
H1 – P1 – C1	105.16(204)	C5 – P2 – C2	103.47(22)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	7.44(32)		

Tabelle 4.4.2: Bindungslängen und -winkel von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄.

Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle (Abbildung 4.4.4) zeigt, dass die Signale von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ denen von Diastereomer A mit δ = 43.4 (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 135.8 Hz (¹J_{PH} = 358 Hz), PRH) und δ = 82.1 ppm (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 127.0 Hz, PR₂) des zunächst erhaltenen Produktgemischs entsprechen.

Untersuchungen zur Komplexstabilität von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ ergaben, dass nach sieben Tagen Verweilzeit der NMR-Probenlösung im Thermostaten bei 50 °C immer noch keine Umwandlung in ein anderes Diastereomer, sondern lediglich Zer-

setzungserscheinungen zu beobachten waren. Bei (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ handelt es sich um eine äußerst konfigurationsstabile Verbindung.

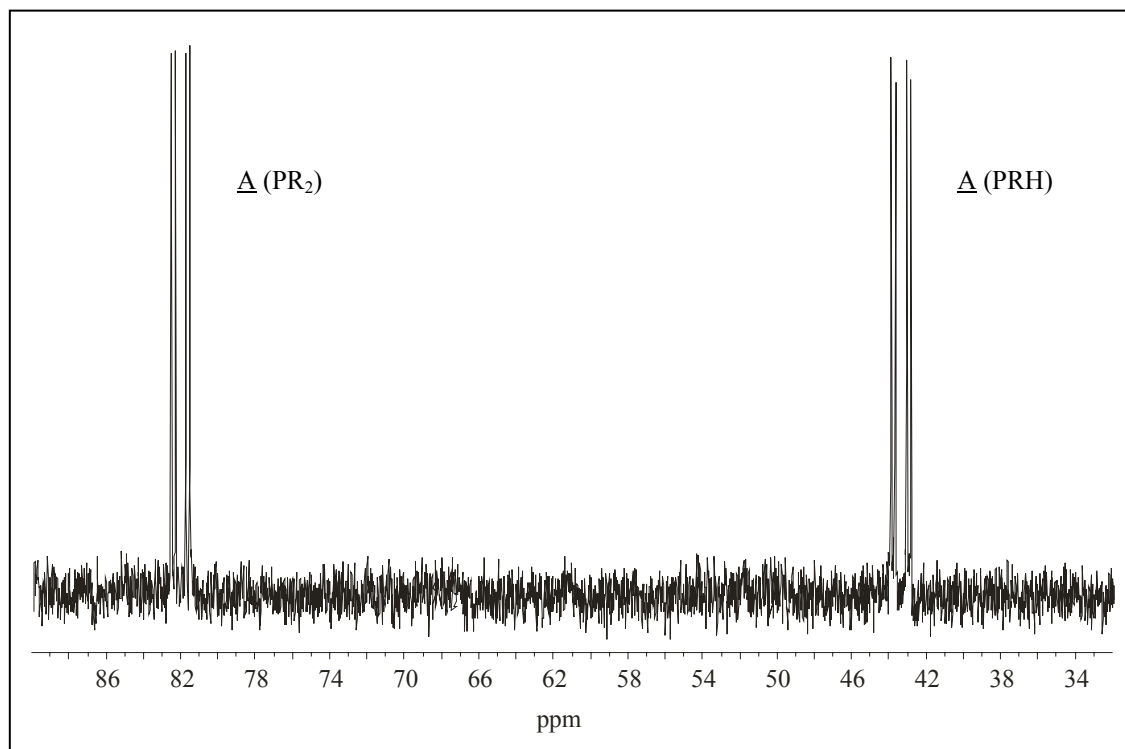


Abbildung 4.4.4: ³¹P-NMR-Spektrum von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ in CDCl₃.

Die Aufklärung der absoluten Konfiguration von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ ermöglichte zudem indirekt die Lösung des bisher noch nicht geklärten Sachverhaltes aus Kapitel 4.2.2, welches Diastereomer bei der langsamen thermischen Umwandlung von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ entsteht. Da sich die chemischen Verschiebungen der Komplexkationen in Abhängigkeit vom Gegenion nicht stark ändern und da das bei der Umwandlung entstandene Diastereomer die gleichen chemischen Verschiebungen aufweist wie (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄, ist sicher, dass sich aus (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ unter Beibehaltung der absoluten Konfiguration des Metallzentrums, das am Phosphor entgegengesetzt konfigurierte Diastereomer (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}PF₆ gebildet hat.

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit Carmonas Untersuchungen zur Komplexstabilität von Rhodium-Halbsandwichverbindungen mit dem Liganden (+)-Prophos. Er beobachtete an den Chelatdiphosphan-Komplexen {Cp*RhCl[(+)-Prophos]}Y (Y = Cl, BF₄) in CHCl₃ bei Raumtemperatur und Temperaturen bis 55 °C ebenfalls keine Umwandlungen in das am Metallzentrum entgegengesetzt konfigurierte Diastereomer.

Diese traten erst beim Übergang zu stark solvatisierenden, polaren Lösungsmitteln, wie MeOH, Cyclopentanol oder DMSO, und längerem Erhitzen auf [44].

4.5 {Cp*RhBr[(+)₈-LH]}PF₆

Neben den oben bereits ausführlich beschriebenen Metallkomplexen mit Chlorliganden sollen nun dazu analoge Verbindungen mit höheren Halogenen dargestellt werden. Ein besonderes Augenmerk liegt auch hierbei in der strukturellen Charakterisierung der neu erhaltenen Halbsandwich-Verbindungen.

Zunächst wurde versucht, die schon vorhandenen Chlorkomplexe in methanolischer Lösung mit einem Überschuss NaBr und NaI umzusalzen [59]. Dieser Weg führte weder durch Erhöhung des Überschusses an Metallsalz noch durch Verlängerung der Reaktionszeit oder Wiederholung der angestrebten Metathesereaktion zu den gewünschten Verbindungen. In weiteren Experimenten wurde versucht, den Halogenaustausch unter drastischeren Bedingungen herbeizuführen. Aber sogar der Einsatz von Silbersalzen, die als Chloridfänger fungieren und somit den Halogenaustausch begünstigen sollten, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt in dem großen sterischen Anspruch des Liganden (+)₈-LH. Das Zentralatom und der Chlorligand liegen jeweils gut abgeschirmt hinter den großen Phenylideltacyclanyl-Resten von (+)₈-LH, was die Annäherung anderer Halogenide an das Metall erschwert.

Da ein nachträglicher Austausch des Halogens in {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}Y (Y = PF₆, BF₄ und BPh₄) nicht möglich ist, wird der umgekehrte Weg, nämlich die Einführung des gewünschten Halogenliganden bereits in der Metallvorstufe und somit vor der eigentlichen Komplexsynthese, beschritten, der letzten Endes die gewünschten Verbindungen zugänglich machte. Die Umhalogenierung von [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] wird ähnlich wie in der Literatur beschrieben in Aceton mit einem Überschuss des entsprechenden Metallsalzes NaBr durchgeführt [46,47]. Nach Kristallisation in der Kälte und Filtration über einen Büchner-Trichter erhält man ziegelrotes [(Cp*RhBr)₂(μ-Br)₂], das im Weiteren als Edukt für die gewünschten Bromkomplexe eingesetzt wird.

4.5.1 Synthese

Die Darstellung der Bromkomplexe erfolgt in Analogie zu den Chlorverbindungen. Der Ligand (+)_δ-LH wird zusammen mit der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhBr)₂(μ-Br)₂] in wenig Methanol vorgelegt und gerührt. Sofort ist eine leichte Farbaufhellung des Reaktionsgemischs von rot nach orange zu beobachten. Nach 30 Minuten gibt man der Reaktionslösung festes Metathesereagens NH₄PF₆ zu und rührt zwei Stunden weiter. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der verbleibende Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und zur Entfernung der anorganischen Bestandteile über Celite filtriert. Erneutes Abziehen des Solvens liefert das orange Produkt in über 90 % Ausbeute (Abbildung 4.5.1).

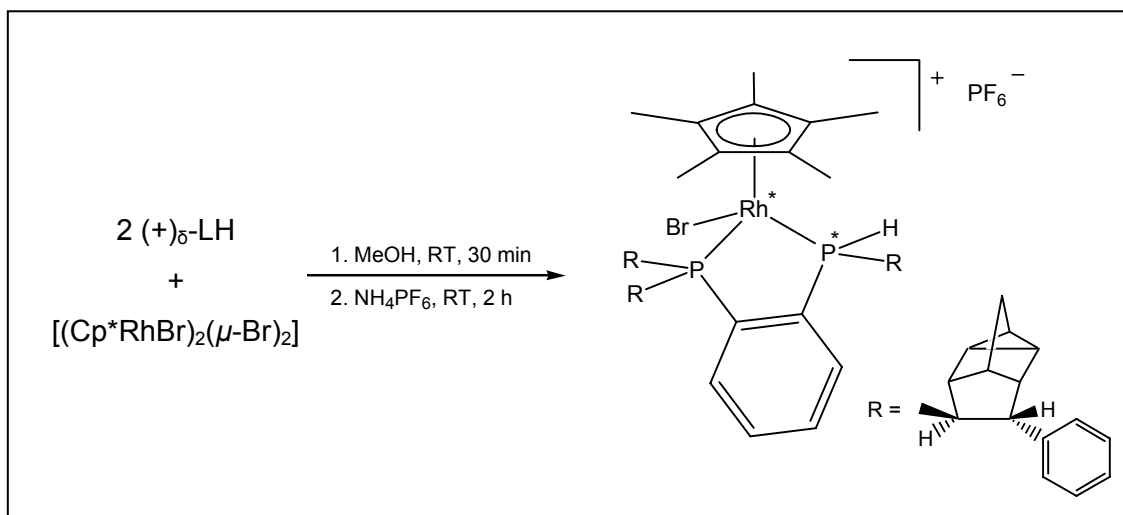


Abbildung 4.5.1: Synthese von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ – 4 mögliche Diastereomere.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ ist in Abbildung 4.5.2 zu sehen und bestätigt, wie im Falle der Chlorkomplexe, die Bildung vier diastereomerer Verbindungen A (48%), B (34 %), C (12 %) und D (6 %). Jedes Phosphoratom eines Diastereomers koppelt mit dem jeweils anderen (²J_{PP}). Darüber hinaus treten Kopplungen der Phosphoratome mit dem Metallkern auf. Ursache dafür ist der halbzahlige Kernspin von Rhodium. Aufgrund dieser beiden Kopplungen zeigt jedes Signal das typische ABX-Aufspaltungsmuster. Zwei Peaks, jeweils einer aus der Region niedrigerer ppm-Werte und einer aus der Region höherer ppm-Werte gehören zu einem Diastereomer. Die zusammengehörigen Signalepaare lassen sich leicht anhand gleicher Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten bestimmen. Die Aufnahme eines protonengekoppelten

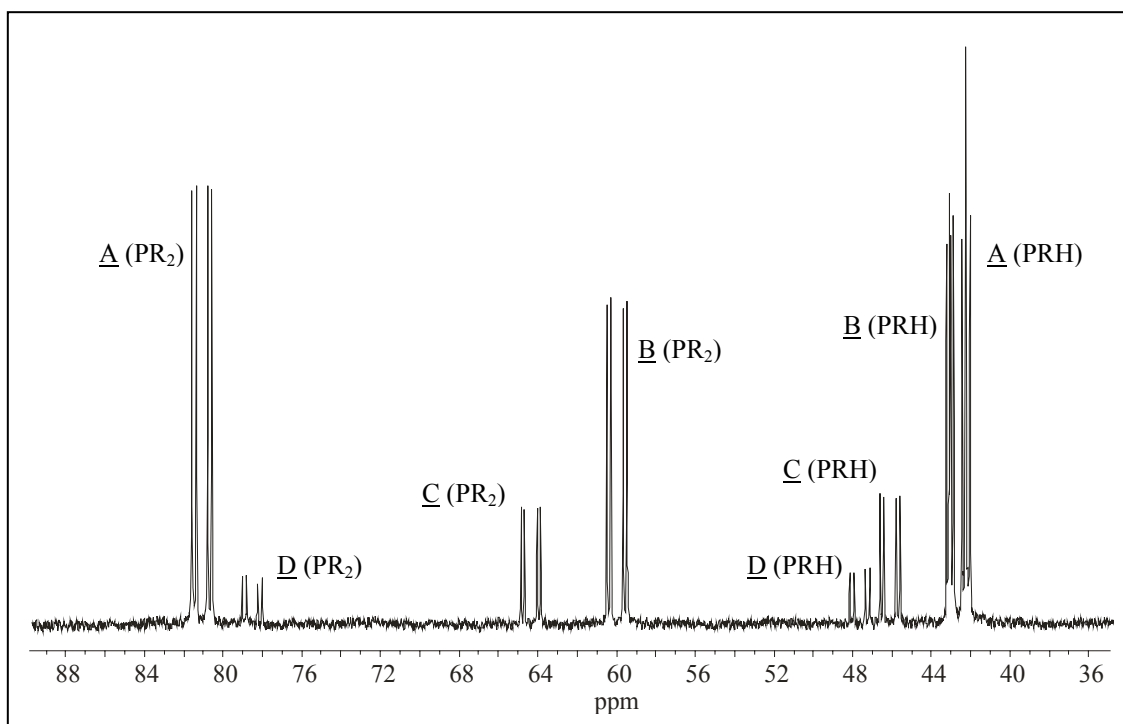


Abbildung 4.5.2: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

^{31}P -NMR-Spektrums führt zu einer zusätzlichen Aufspaltung (PH-Kopplung) der Signale in der rechten Hälfte. Hierbei handelt es sich folglich um die Wasserstoff tragenden chiralen Phosphoratome der Diastereomere. Eine exakte Angabe der PH-Kopplungskonstanten ist aufgrund mangelnder Auflösung der Spektren und Peaküberlagerungen nicht für alle Diastereomere möglich. Die PH-Kopplungskonstanten können für Diastereomer A ($^1J_{\text{PH}} = 373 \text{ Hz}$) und B ($^1J_{\text{PH}} = 403 \text{ Hz}$) bestimmt werden. In Tabelle 4.5.1 sind alle ^{31}P -NMR-Daten zusammengefasst.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	42.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 134.6 \text{ Hz}$)	81.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 128.9 \text{ Hz}$)	48
<u>B</u>	42.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 126.1 \text{ Hz}$)	60.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 132.0 \text{ Hz}$)	34
<u>C</u>	46.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.7 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 132.6 \text{ Hz}$)	64.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.7 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 132.0 \text{ Hz}$)	12
<u>D</u>	47.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.9 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 128.6 \text{ Hz}$)	78.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.9 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PRh}} = 128.2 \text{ Hz}$)	6

Tabelle 4.5.1: ^{31}P -NMR-Daten von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

4.5.2 Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆

Durch langsame Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ konnten Einkristalle gewonnen werden, die sich für spätere röntgenographische Untersuchungen als geeignet erwiesen. Zunächst aber wird mit den gewonnenen Kristallen ein ³¹P-NMR-Experiment durchgeführt. Dies bringt ein erstaunliches Ergebnis zu Tage. Anders als bei der entsprechenden Chlorverbindung sind beim Bromkomplex ganz offensichtlich die Signale zweier Diastereomere im Spektrum zu erkennen. Es handelt sich um die Diastereomere A und B der ursprünglichen Mischung. Dadurch lag der Schluss nahe, dass es sich bei der dargestellten Bromverbindung um einen konfigurationslabilen Halbsandwich-Komplex und nicht wie bei dem Chloranalogon um einen konfigurationsstabilen Halbsandwich-Komplex handeln könnte. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurden einige der gewonnenen Kristalle bei -80 °C in CD₂Cl₂ aufgelöst und einem Tieftemperatur-³¹P-NMR-Experiment zugeführt. Durch eine schrittweise Temperaturerhöhung um 20 °C, beginnend bei -80 °C, sollte die vermutete Epimerisierung von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ nachgewiesen werden. Alle angefertigten ³¹P-NMR-Spektren dieser Messreihe unterscheiden sich jedoch nicht voneinander und zeigen die diastereomeren Verbindungen A und B in einem gleich bleibenden Verhältnis. Die Erklärung liefert schließlich eine eingehende optische Untersuchung der erhaltenen Kristalle. Unter einem stark vergrößernden Mikroskop waren zwei verschiedene Kristalltypen mit unterschiedlichem Habitus, orange Plättchen und rote Würfel, zu erkennen. Es scheint, dass unter den gewählten Bedingungen zwei der vier Diastereomere kristallisieren. Um dies zu belegen, werden die verschiedenen Kristalle per Hand unter dem Mikroskop getrennt und einzeln den Experimenten zur Strukturaufklärung zugeführt.

Die ³¹P-NMR-Untersuchung der orangen Plättchen ist in Abbildung 4.5.3 dargestellt. Es sind nur die Signale des Diastereomers A der ursprünglichen Mischung mit δ = 42.8 ppm (dd, ²J_{PP} = 34.8 Hz, ¹J_{PRh} = 134.3 Hz (¹J_{PH} = 373 Hz), PRH) und δ = 81.2 ppm (dd, ²J_{PP} = 34.8 Hz, ¹J_{PRh} = 129.1 Hz, PR₂) zu erkennen. Um die Konfigurationsstabilität von Diastereomer A zu testen, werden die ³¹P-NMR-Experimente sowohl nach einer Woche Stehenlassen der NMR-Lösung bei Raumtemperatur als auch nach einem Tag Verweilzeit im Thermostaten bei 45 °C wiederholt. In den erhaltenen Spektren sind keine Umwandlungstendenzen in ein anderes Diastereomer zu beobachten, wodurch die oben

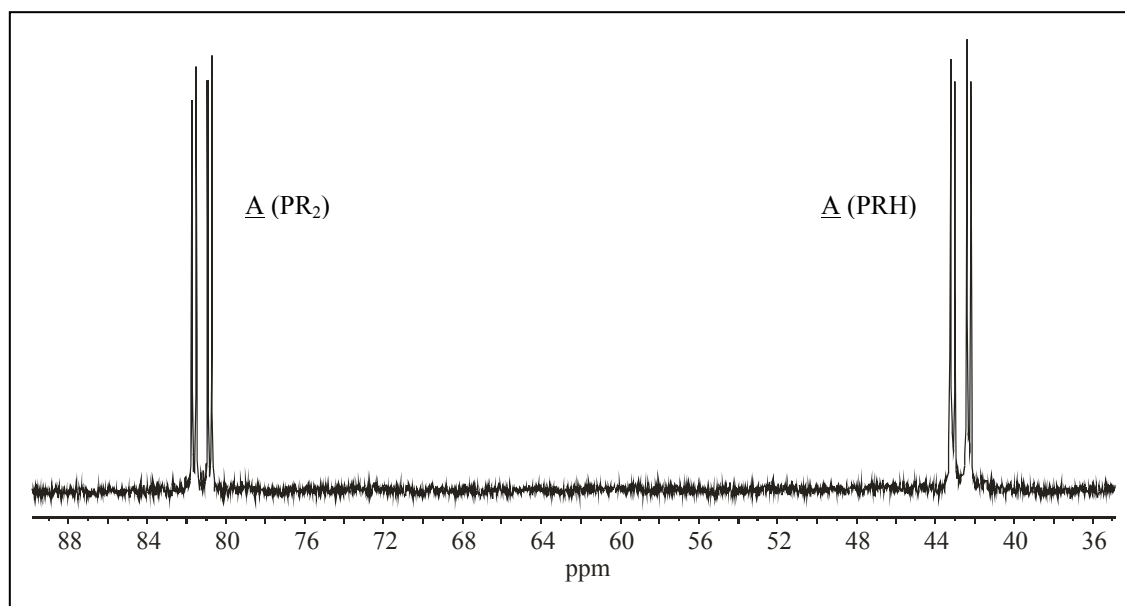
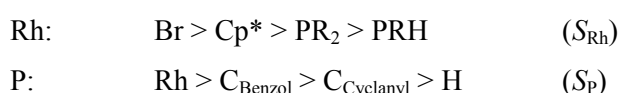


Abbildung 4.5.3: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

angeführte Vermutung einer gleichzeitigen Kristallisation zweier Diastereomere aus der Lösung untermauert wird.

Die Strukturaufklärung des Diastereomers A gelang durch eine röntgenographische Untersuchung der plättchenförmigen, orangen Kristalle. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5.4 dargestellt. Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren kann wie folgt bestimmt werden [53,54].



Das zentrale Rhodiumatom und der chirale Phosphor in Diastereomer A sind jeweils (*S*)-konfiguriert. Zu beachten ist, dass bei einem Chlorid-Bromid-Austausch sich die Prioritätenreihenfolge der Liganden verändert, wodurch sich bei gleich bleibender Molekülgeometrie am Metallzentrum die absolute Konfiguration umkehrt.

Der Mittelpunkt des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist 1.875 Å vom Metallzentrum entfernt. Der C₅-Ring des Cp*-Liganden ist nahezu planar. Die Bindungslängen zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen des π-Liganden liegen zwischen 2.194 und 2.271 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.434 Å. Alle Methylgruppen sind leicht von dem Zentralatom weggerichtet. Die Auslenkungen liegen zwischen 3.94 ° für M5 und 9.00 ° für M2. Die Halogen-Metall-Bindung ist

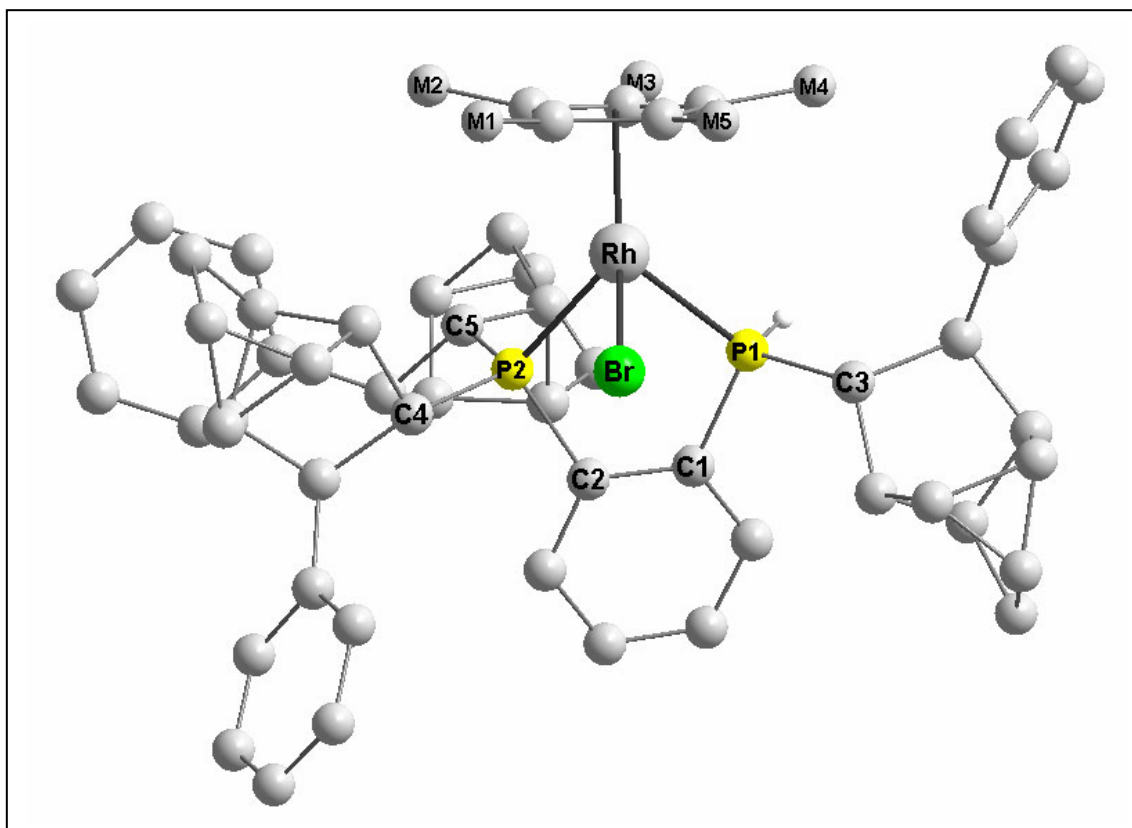


Abbildung 4.5.4: Molekülstruktur von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)_\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

wegen des größeren Ionenradius des Bromids mit 2.525 Å um ca. 0.1 Å länger als bei den entsprechenden Chlorkomplexen. Der Chelatring ist leicht gewellt und nimmt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -9.52° eine δ -helikale Konformation ein. Alle übrigen wichtigen Bindungsparameter sind in Tabelle 4.5.2 aufgelistet.

a) Bindungslängen [Å]:

Rh – P1	2.287(3)
Rh – P2	2.333(4)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.875(1)
Rh – Br	2.525(10)

b) Bindungswinkel an Rh [°]:

P1 – Rh – P2	84.94(6)
P2 – Rh – Br	87.44(4)
Br – Rh – P1	87.23(5)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	110.7(3)
C3 – P1 – H1	105.80(287)
H1 – P1 – C1	99.70(305)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P2 – C4	106.32(28)
C4 – P2 – C5	113.13(27)
C5 – P2 – C2	103.83(25)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1 -9.52(44)

Tabelle 4.5.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$.

4.5.3 Molekülstruktur von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

Nachdem es gelungen war, einen der beiden Kristalltypen von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$, nämlich den orangen Plättchen, eindeutig einem Diastereomer zuzuordnen, ist jetzt noch die Struktur der Kristalle mit anderem Habitus, den roten Würfeln, zu lösen. Zunächst wurden an diesen ^{31}P -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in

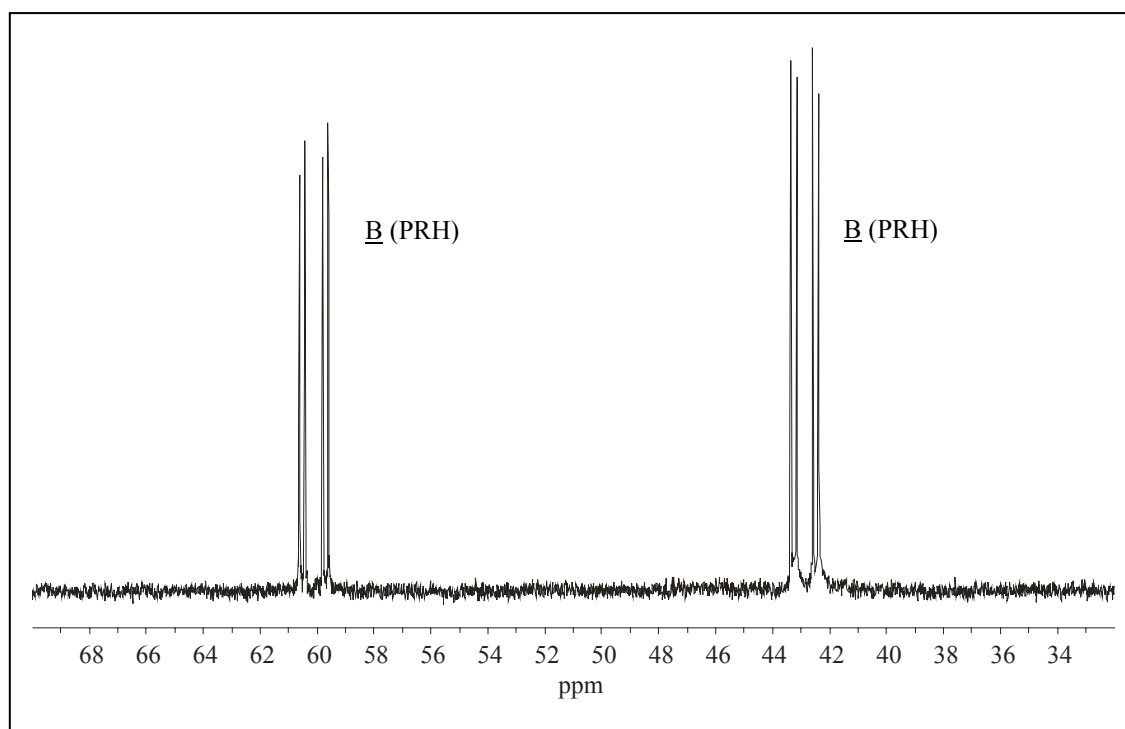


Abbildung 4.5.6: Teil des ^{31}P -NMR-Spektrums von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Abbildung 4.5.6 zu sehen. Das Spektrum zeigt wieder nur die Signale eines Diastereomers. Wie erwartet, handelt es sich um das Diastereomer B der ursprünglichen Mischung mit $\delta = 42.8$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 126.3$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 405$ Hz), PRH) und $\delta = 60.0$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.3$ Hz, PR₂). Diastereomer B zeigt wie

A ebenfalls keine Umwandlungstendenzen in ein anderes Diastereomer der ursprünglichen Mischung, wie durch weitere ³¹P-NMR-Experimente eindeutig belegt wird. Die durch Kristallisation gewonnenen Diastereomere A und B von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ können somit als äußerst konfigurationsstabile Halbsandwich-Verbindungen angesehen werden.

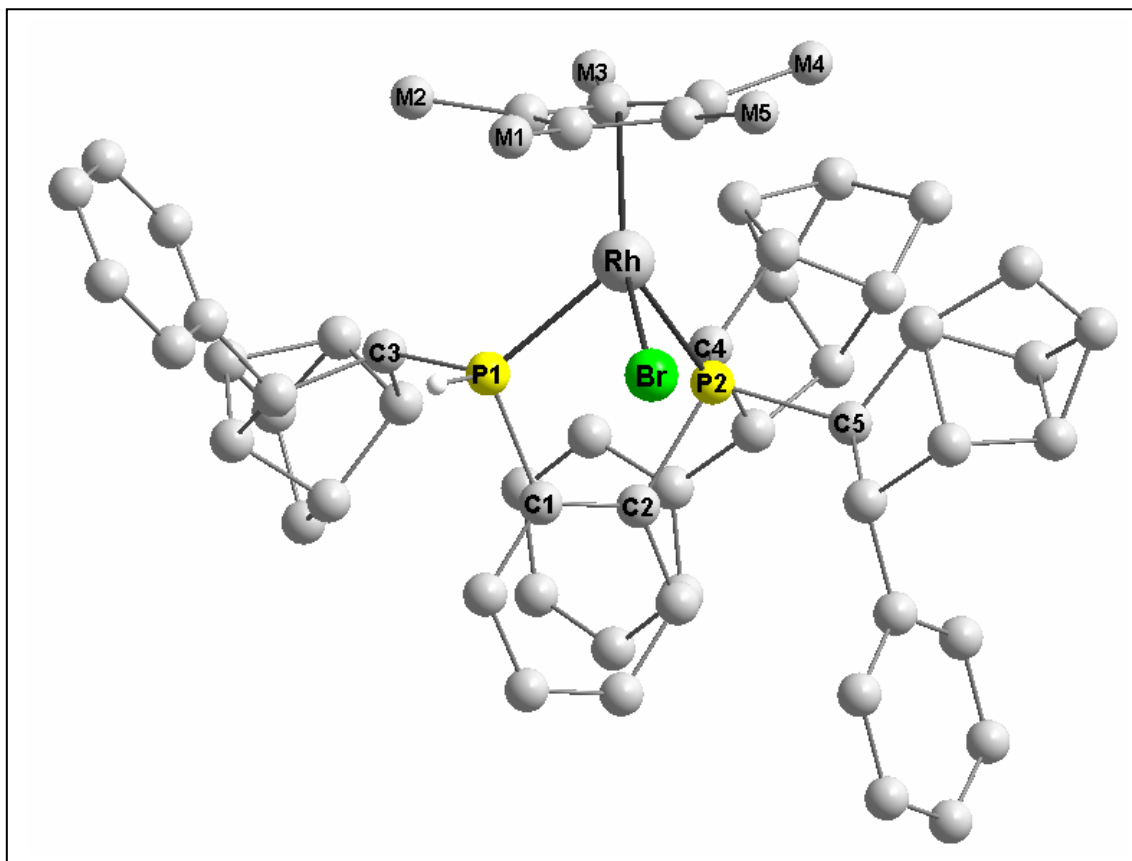
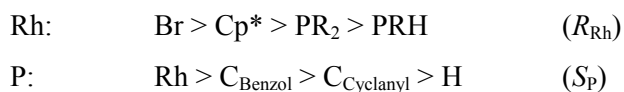


Abbildung 4.5.7: Molekülstruktur von (*R*_{Rh}, *S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

Die Aufklärung der absoluten Konfiguration von Diastereomer B erfolgt durch Röntgenstrukturanalyse. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.5.7 zu sehen. Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten kann für beide Chiralitätszentren wie folgt aufgestellt werden [53,54].



In Diastereomer B ist der zentrale Rhodiumkern (*R*)- und das chirale Phosphoratom (*S*)-konfiguriert. Der C₅-Ring des Cp*-Liganden ist nahezu planar mit Rhodium-

Kohlenstoff-Abständen zwischen 2.216 und 2.309 Å und einer mittleren C–C-Bindungslänge von 1.430 Å im Ring. Die Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die einzelnen Auslenkungen liegen zwischen 5.11 ° für M1 und 11.84 ° für M4. Der Mittelpunkt des π -Liganden liegt 1.896 Å oberhalb des Metallkerns. Die Halogen-Metall-Bindung ist mit 2.540 Å ähnlich groß wie in Diastereomer A. Gleiches gilt für die unterschiedlich großen Metall-Phosphor-Abstände mit 2.271 für P1 und 2.347 Å für P2. Der Chelatring ist leicht gewellt und nimmt wie in Diastereomer A eine δ -helikale Konformation mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -6.41 ° ein. Alle anderen wichtigen Bindungsparameter sind in Tabelle 4.5.3 aufgeführt.

Der größte strukturelle Unterschied zwischen den beiden isolierten Diastereomeren A und B findet sich in ihren jeweiligen Bindungswinkeln P2–Rh–Br und P1–Rh–Br wieder. In der in Kapitel 4.5.2 diskutierten Struktur von (S_{Rh}, S_P) -{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ (Abbildung 4.5.4) liegt das Bromid mittig zwischen zwei in seine Richtung orientierten Phenylideltacyclanyl-Resten, wodurch beide Winkel P2–Rh–Br und P1–Rh–Br mit 87.44 ° und 87.22 ° in Diastereomer A fast gleich groß sind. Im (R_{Rh}, S_P) -konfigurierten Diastereomer B (Abbildung 4.5.7) befindet sich das Bromid jedoch zwischen einem raumerfüllenden Phenylideltacyclanyl-Rest und dem sterisch anspruchslosen Wasserstoff des chiralen Phosphoratoms P1. Dadurch orientiert sich das Halogen weg von dem großen Rest und hin zu dem sterisch anspruchslosen Wasserstoffatom. Dieser Sachverhalt wird durch die mit 91.64 und 82.60 ° ungleich großen Bindungswinkel P2–Rh–Br und P1–Rh–Br in (S_{Rh}, S_P) -{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ belegt.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.274(1)	P1 – Rh – P2	82.60(2)
Rh – P2	2.347(1)	P2 – Rh – Br	91.64(2)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.896(0)	Br – Rh – P1	81.60(2)
Rh – Br	2.54(0)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	106.05(10)	C2 – P2 – C4	105.24(9)
C3 – P1 – H1	104.00(119)	C4 – P2 – C5	105.07(10)
H1 – P1 – C1	104.38(115)	C5 – P2 – C2	103.55(10)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1 -6.51(4)

Tabelle 4.5.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (R_{Rh}, S_P) - $\{Cp^*RhBr[(+)_\delta-LH]\}PF_6$.

4.6 $\{Cp^*RhBr[(+)_\delta-LH]\}BF_4$

4.6.1 Synthese

Die Synthese von $\{Cp^*RhBr[(+)_\delta-LH]\}BF_4$ erfolgt, ausgehend von der dimeren Metallvorstufe $[(Cp^*RhBr)_2(\mu-Br)_2]$ und dem Liganden $(+)_\delta-LH$, ähnlich wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben und ist in Abbildung 4.6.1 schematisch dargestellt. Zum Austausch des Gegenions wird im zweiten Schritt $NaBF_4$ statt NH_4PF_6 für die Metathesereaktion verwendet. Nach Aufarbeitung gewinnt man das orange Produkt in über 90 % Ausbeute.

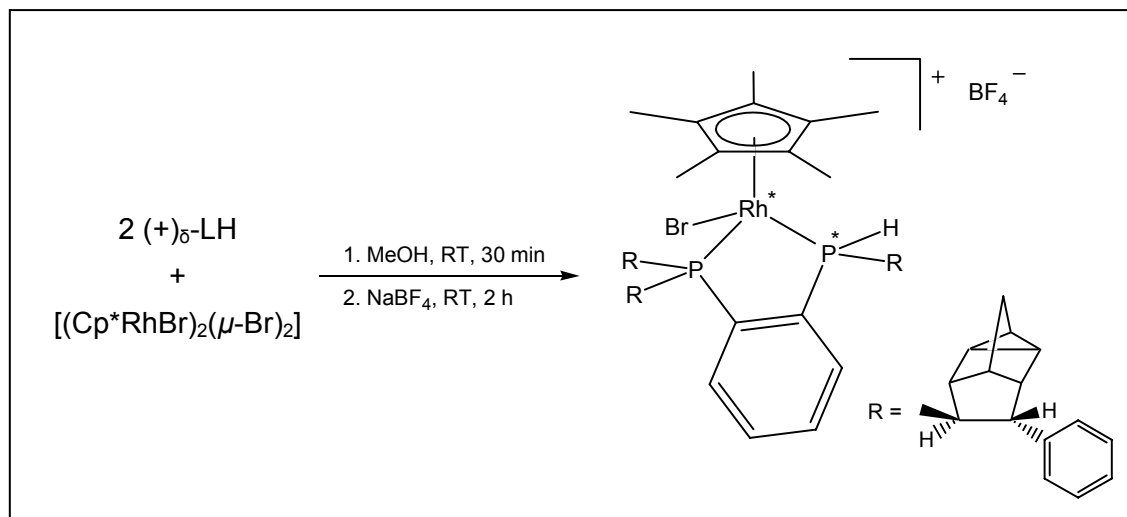


Abbildung 4.6.1: Synthese von $\{Cp^*RhBr[(+)_\delta-LH]\}BF_4$ – 4 mögliche Diastereomere.

Die ^{31}P -NMR-Untersuchung von $\{Cp^*RhBr[(+)_\delta-LH]\}BF_4$ bestätigt abermals das Vorhandensein von vier zueinander diastereomeren Verbindungen mit den typischen ABX-Kopplungsmustern (Abbildung 4.6.2). Die zusammengehörigen Signalaare der Diastereomere lassen sich anhand der Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten bestimmen.

Durch protonengekoppelte ³¹P-NMR-Spektroskopie wird gezeigt, dass die Peaks in der rechten Hälfte des Spektrums den Wasserstoff tragenden chiralen Phosphoratomen und die Signale bei höheren ppm-Werten den achiralen Phosphoratomen zuzuordnen sind.

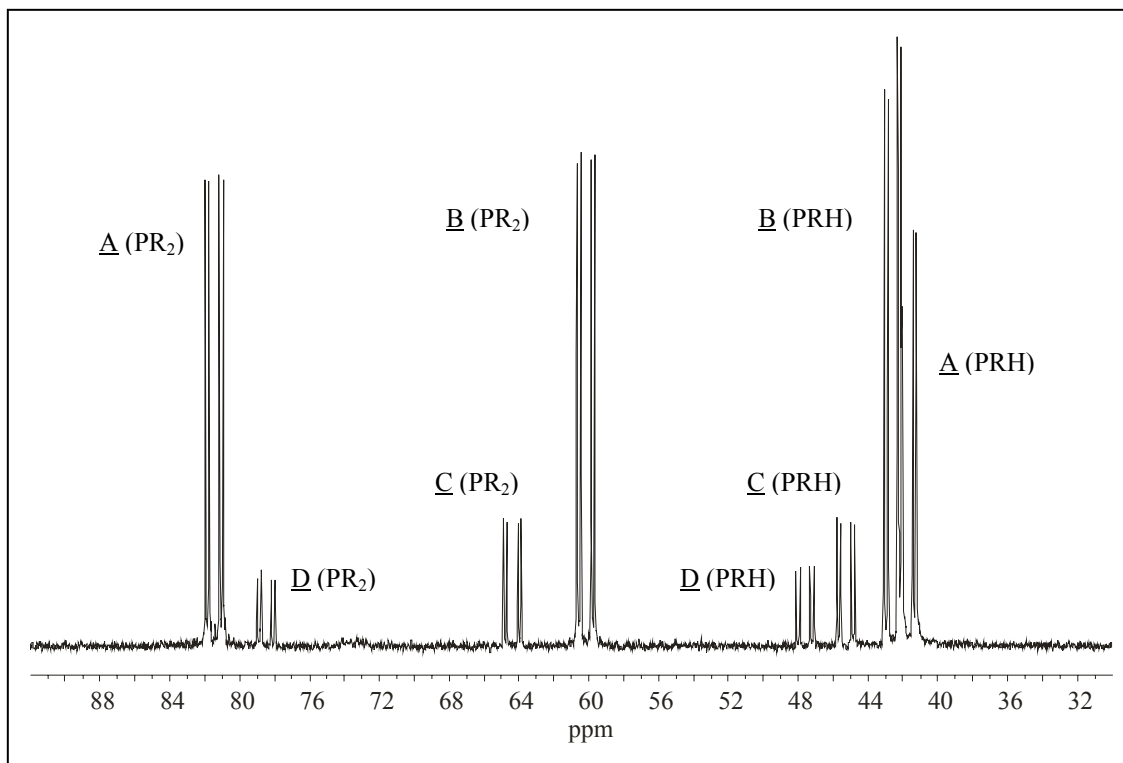


Abbildung 4.6.2: ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BF₄ in CDCl₃.

Aufgrund mangelnder Auflösung und Peaküberlagerungen können lediglich die PH-Kopplungskonstanten der Diastereomere A (¹J_{PH} = 391 Hz) und B (¹J_{PH} = 404 Hz) bestimmt werden. Die ermittelten ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 4.6.1 zusammengefasst.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	41.7 (dd, ² J _{PP} = 34.3 Hz, ¹ J _{PRh} = 133.1 Hz)	81.4 (dd, ² J _{PP} = 34.3 Hz, ¹ J _{PRh} = 129.3 Hz)	40
<u>B</u>	42.6 (dd, ² J _{PP} = 34.3 Hz, ¹ J _{PRh} = 126.5 Hz)	60.2 (dd, ² J _{PP} = 34.3 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.4 Hz)	42
<u>C</u>	45.3 (dd, ² J _{PP} = 30.5 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.0 Hz)	64.4 (dd, ² J _{PP} = 30.5 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.4 Hz)	11
<u>D</u>	47.6 (dd, ² J _{PP} = 36.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 128.4 Hz)	78.5 (dd, ² J _{PP} = 36.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 128.4 Hz)	7

Tabelle 4.6.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BF₄ in CDCl₃.

4.6.2 Molekülstruktur von (*R*_{Rh},*S*_P)-{Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BF₄

Es wurde versucht, ein Diastereomer der Mischung anzureichern oder zu isolieren. Dies gelingt durch fraktionierte Kristallisation. Langsame Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BF₄ liefert nach mehreren Wochen orange, stäbchenförmige Einkristalle, die für eine röntgenographische Strukturbestimmung ge-

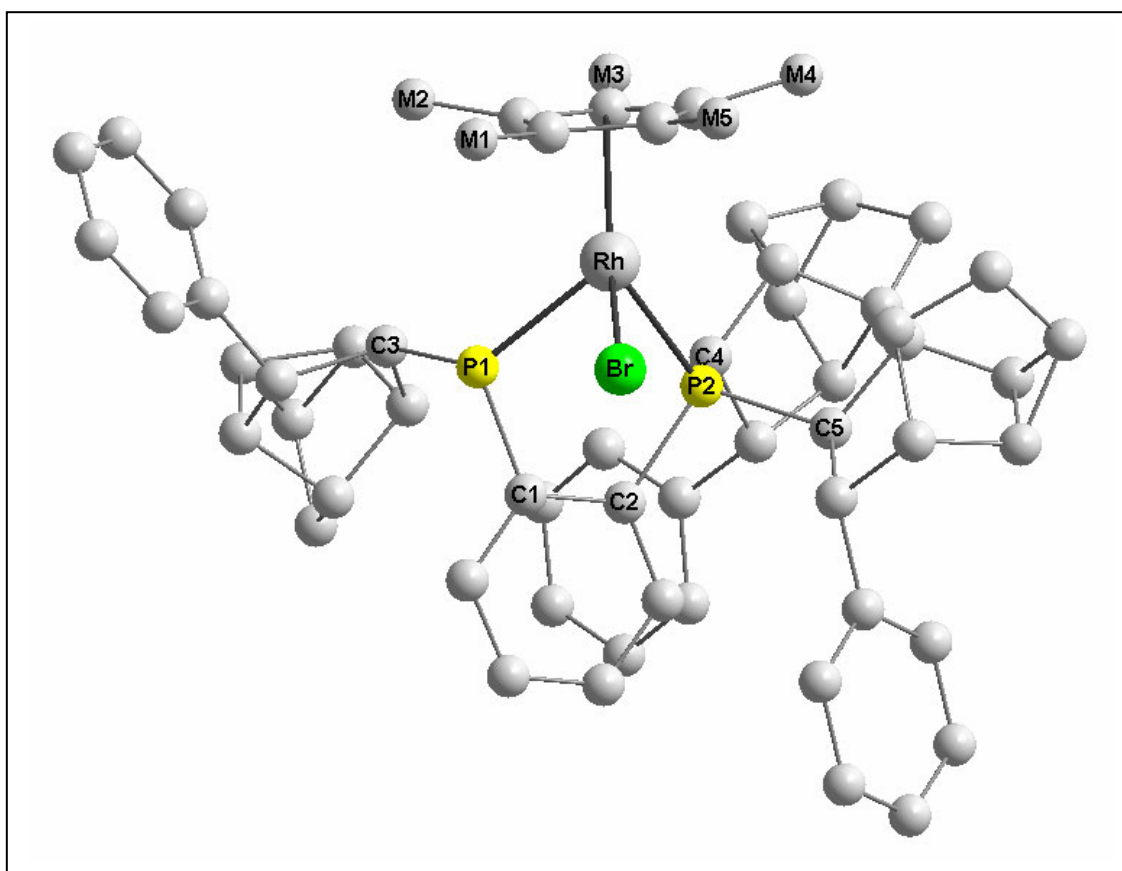
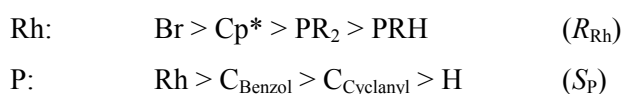


Abbildung 4.6.3: Molekülstruktur von (*R*_{Rh},*S*_P)-{Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BF₄ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

eignet waren. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6.3 dargestellt. Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren wird, wie folgt bestimmt [53,54].



In dem isolierten Diastereomer ist der zentrale Rhodiumkern (*R*)- und das chirale Phosphoratom (*S*)-konfiguriert. Zu beachten bei einem Chlorid-Bromid-Austausch ist

wieder die Änderung der Prioritätenreihenfolge der Substituenten und damit die Umkehr der absoluten Konfiguration am Metallzentrum, bei ansonsten gleich bleibender Geometrie des Kations (siehe Kapitel 4.2.2).

Der Abstand vom Mittelpunkt des π -Liganden zum Metallkern beträgt 1.898 Å. Der C₅-Ring des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist weitgehend planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen zwischen 2.209 und 2.308 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.422 Å. Alle Methylgruppen sind leicht vom Metall weggerichtet. Die Auslenkungen betragen 4.96 ° für M1, 5.96 ° für M5, 10.19 ° für M2, 11.16 ° für M4 und 12.24 ° für M3. Der Chelatring ist leicht gewellt und nimmt eine δ -helikale Konformation ein. Der Diederwinkel C1–C2–P2–P1 beträgt -5.95 ° und unterscheidet sich nicht wesentlich von entsprechenden Winkeln der Chlorkomplexe mit gleicher helikaler Konformation. Die Halogen-Metall-Bindung ist wegen des etwas größeren Ionenradius des Bromids mit 2.537 Å um ca. 0.1 Å länger als bei den entsprechenden Chlorverbindungen. Die Metall-Phosphor-Bindungslängen betragen für den chiralen Phosphor 2.277 und für den achiralen Phosphor 2.376 Å. Das sich am chiralen Phosphoratom P1 befindende Wasserstoffatom konnte bei der Strukturlösung nicht exakt lokalisiert werden. Die beiden Bindungswinkel am Metall P1–Rh–Br (81.92 °) und Br–Rh–P2 (90.62 °) weichen aufgrund der Größendifferenz der in Richtung des Halogens orientierten Substituenten an P1 und P2 wieder relativ stark voneinander ab. Alle übrigen wichtigen Bindungslängen und -winkel von (*R*_{Rh}, *S*_P)-{Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BF₄ sind in Tabelle 4.6.2 aufgelistet.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.277(0)	P1 – Rh – P2	82.46(0)
Rh – P2	2.376(0)	P2 – Rh – Br	90.62(0)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.898(0)	Br – Rh – P1	81.92(0)
Rh – Br	2.537(0)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	106.35(0)	C2 – P2 – C4	105.13(0)
C3 – P1 – H1	-----	C4 – P2 – C5	105.54(0)
H1 – P1 – C1	-----	C5 – P2 – C2	103.78(0)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1 -5.95(0)

Tabelle 4.6.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{Cp^*RhBr[(+)\delta\text{-LH}]\}BF_4$.

Die ^{31}P -NMR-Untersuchung von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{Cp^*RhBr[(+)\delta\text{-LH}]\}BF_4$ ist in Abbildung 4.6.4 zu sehen. Das Spektrum zeigt, wie aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 4.6 nicht anders zu erwarten war, die Signale von Diastereomer B mit $\delta = 42.7$ ppm (dd, $^2J_{PP} =$

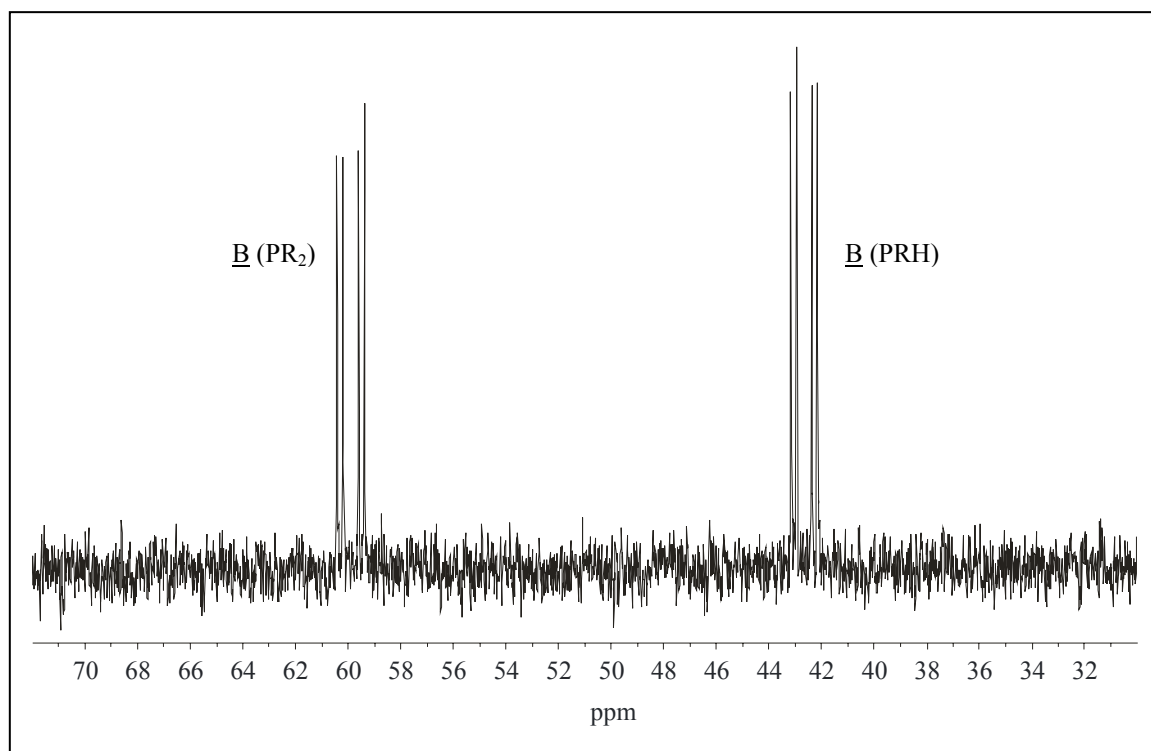


Abbildung 4.6.4: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{Cp^*RhBr[(+)\delta\text{-LH}]\}BF_4$ in $CDCl_3$.

34.3 Hz, $^1J_{PRh} = 126.5$ Hz ($^1J_{PH} = 404$ Hz), PRH) und $\delta = 59.9$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 34.3$ Hz, $^1J_{PRh} = 132.5$ Hz, PR₂). Ein Wiederholung des ^{31}P -NMR-Experiments nach vier Tagen bringt keine Veränderungen im Spektrum zu Tage, sodass auch hier das (R_{Rh}, S_P) -konfigurierte Diastereomer als ein bei Raumtemperatur konfigurationsstabiler Halbsandwich-Komplex anzusehen ist.

4.7 {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄

4.7.1 Synthese

Die Darstellung von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ erfolgt auf ähnlichem Wege wie bei den bisher synthetisierten Bromkomplexen und ist in Abbildung 4.7.1 schematisch wiedergegeben. Zum Austausch des Gegenions wird NaBPh₄ als Metathesereagens verwendet. Nach Aufarbeitung erhält man das orange Produkt in über 90 % Ausbeute.

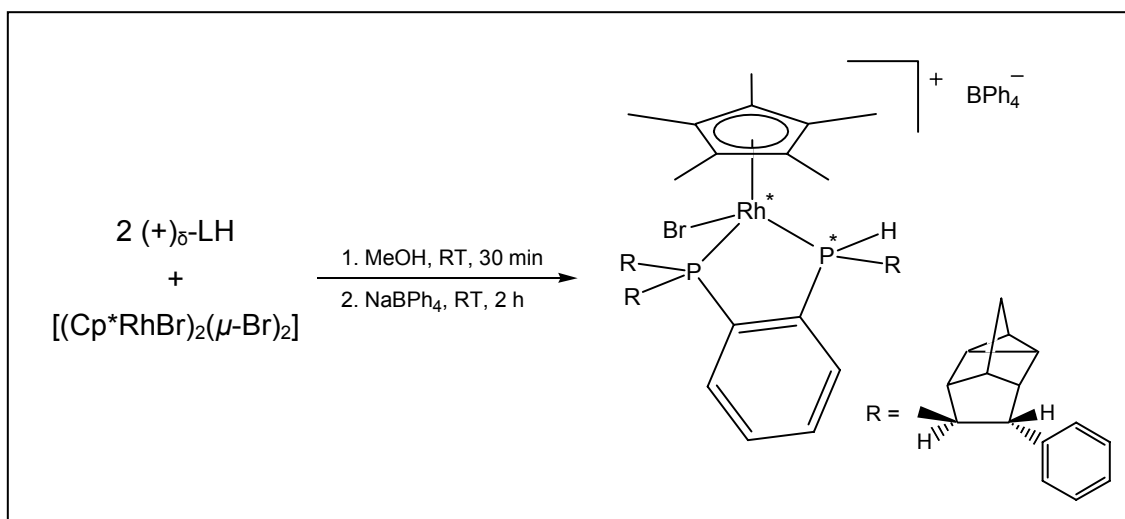


Abbildung 4.7.1: Synthese von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ – 4 mögliche Diastereomere.

Die ³¹P-NMR-Untersuchung von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ ist in Abbildung 4.7.2 zu sehen. Bei der Synthese sind erneut alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (13 %), B (58 %), C (18 %) und D (11 %) entstanden. Ein protonengekoppeltes ³¹P-NMR-Experiment weist die vier Signale der rechten Spektrumshälfte als die chiralen, Wasserstoff tragenden Phosphoratome aus. Eine exakte Angabe der PH-Kopplungskonstanten kann wegen mangelnder Auflösung und Peaküberlagerungen nur für Diastereomer B (¹J_{PH} = 359 Hz), C (¹J_{PH} = 352 Hz) und D (¹J_{PH} = 394 Hz) erfolgen. Die ermittelten ³¹P-NMR-Daten bewegen sich in den schon bekannten Bereichen und sind in Tabelle 4.7.1 zusammengefasst.

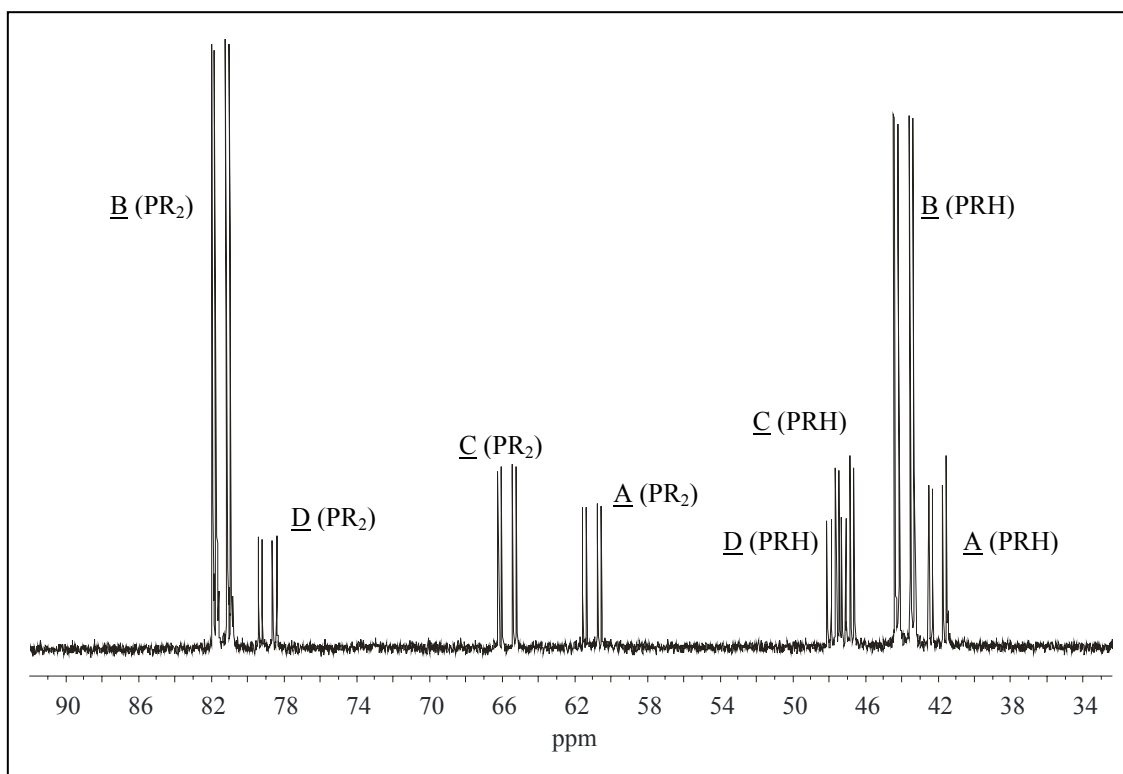


Abbildung 4.7.2: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ in CDCl_3 .

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	42.1 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.0$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 125.9$ Hz)	61.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.0$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 131.6$ Hz)	13
<u>B</u>	43.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.1$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 136.2$ Hz)	81.4 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.1$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.6$ Hz)	58
<u>C</u>	47.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.8$ Hz)	65.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.0$ Hz)	18
<u>D</u>	47.6 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.5$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.2$ Hz)	78.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.5$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 127.8$ Hz)	11

Tabelle 4.7.1: ^{31}P -NMR-Daten von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BBh}_4$ in CDCl_3 .

4.7.2 Molekülstruktur von ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}}$)- $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$

Durch langsames Eindiffundieren von n-Hexan in eine Acetonlösung von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ können gelbe, stäbchenförmige Kristalle gewonnen werden. Zunächst wird mit den Kristallen ein ^{31}P -NMR-Experiment durchgeführt um zu sehen, ob wie bei $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$ ein oder wie bei $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ zwei

Diastereomere unter diesen Bedingungen kristallisieren. Das angefertigte ³¹P-NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.7.3 zu sehen. Es sind zwei Diastereomere, B und C, der

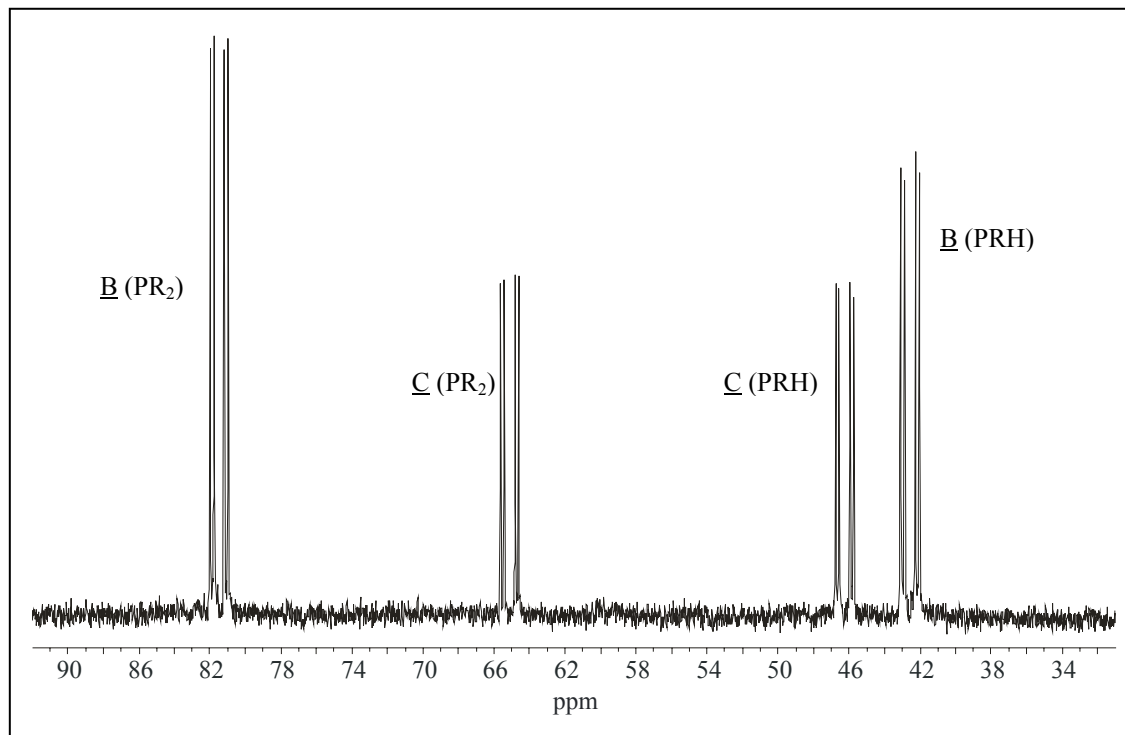


Abbildung 4.7.3: ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ (Diastereomer A und C) in CDCl₃.

ursprünglichen Mischung zu erkennen. Diastereomer B mit $\delta = 42.6$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 35.1$ Hz, $^1J_{PRh} = 134.5$ Hz ($^1J_{PH} = 359$ Hz), PRH) und $\delta = 81.4$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 35.1$ Hz, $^1J_{PRh} = 128.6$ Hz, PR₂) und Diastereomer C mit $\delta = 46.2$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 30.5$ Hz, $^1J_{PRh} = 132.4$ Hz ($^1J_{PH} = 352$ Hz), PRH) und $\delta = 65.1$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 30.5$ Hz, $^1J_{PRh} = 132.0$ Hz, PR₂). Wie im Falle von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ wird nun versucht, die beiden diastereomeren Formen von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ von Hand zu trennen. Unter dem Mikroskop sind jedoch keine Unterschiede im Habitus der Kristalle zu erkennen. Beide Diastereomere, B und C, kristallisieren als feine, gelbe Nadeln, wodurch eine Trennung von Hand nicht möglich ist.

Eine an einem zufällig ausgewählten Kristall durchgeführte Röntgenstrukturanalyse kommt zu dem Ergebnis, dass sich zwei symmetrieunabhängige Ionenpaare in der Elementarzelle befinden. Da sie sich in ihren Bindungsparametern nicht wesentlich voneinander unterscheiden zeigt Abbildung 4.7.4 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Komplexkation.

Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren lässt sich wie folgt bestimmen [53,54].

Rh:	Br > Cp* > PR ₂ > PRH	(S _{Rh})
P:	Rh > C _{Benzol} > C _{Cyclanyl} > H	(S _P)

Das Metallzentrum und das chirale Phosphoratom P1 sind beide (*S*)-konfiguriert. Der Mittelpunkt des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist 1.893 Å vom Metallkern entfernt. Der C₅-Ring des Cp*-Liganden ist nahezu planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.223 und 2.294 Å bei einer mittleren C–C-Bindungslänge von 1.444 Å im Ring. Die fünf Methylgruppen sind alle leicht von Metallzentrum weg-

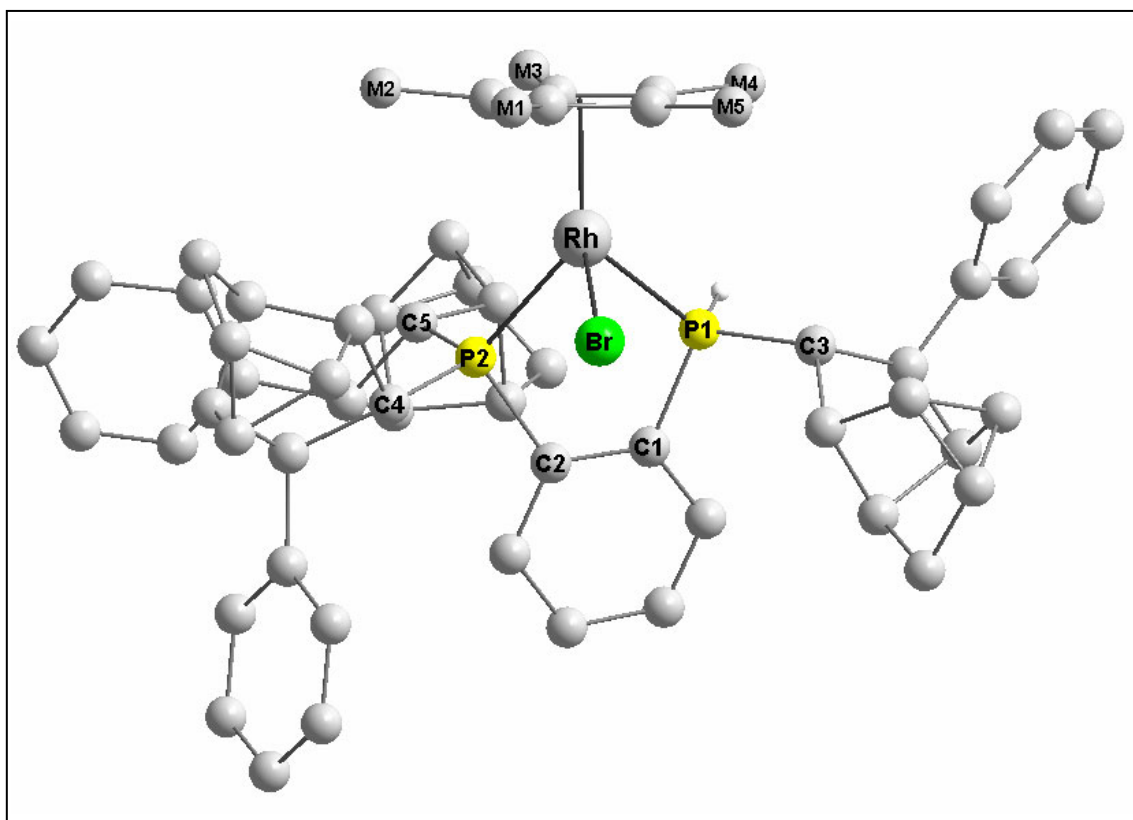


Abbildung 4.7.4: Molekülstruktur von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

gerichtet. Die Auslenkungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 3.17 ° für M1 und 10.39 ° für M3. Die Metall-Halogen-Bindung beträgt 2.528 Å. Sie liegt damit im Bereich der Bindungslängen der anderen Bromkomplexe und ist erwartungsgemäß etwas länger als in den Chlorkomplexen. Die Metall-Phosphor-Abstände betragen 2.272 für P1 bzw. 2.345 Å für P2. Der Chelatring von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ ist leicht gewellt und liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -7.06 ° in *δ*-helikaler Konformation vor. Alle wichtigen Bindungsparameter des abgebildeten Komplex-

kations sind in Tabelle 4.7.2 zusammengefasst. Die Bindungsparameter des zweiten, symmetrieunabhängigen Kations in der Elementarzelle werden im Anhang (siehe Kapitel 10.1.1.1) aufgeführt.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.272(4)	P1 – Rh – P2	82.60(2)
Rh – P2	2.345(2)	P2 – Rh – Br	91.64(2)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.893(1)	Br – Rh – P1	81.60(2)
Rh – Br	2.528(1)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	110.78(0)	C2 – P2 – C4	105.03(1)
C3 – P1 – H1	107.53(1)	C4 – P2 – C5	114.39(1)
H1 – P1 – C1	98.49(0)	C5 – P2 – C2	102.59(1)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	-7.06(1)		

Tabelle 4.7.2: Bindungslängen und -winkel von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄.

Aufgrund der Tatsache, dass die erhaltenen Kristalle wegen ihres nicht zu unterscheidenden Habitus nicht von Hand getrennt werden können, ist natürlich auch die exakte ³¹P-NMR-spektroskopische Charakterisierung des oben abgebildeten (*S*_{Rh},*S*_P)-konfigurierten Diastereomers nicht möglich. Ein Vergleich mit den ³¹P-NMR-Daten von (*S*_{Rh},*S*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}PF₆ aus Kapitel 4.5.2 erlaubt jedoch den Schluss, dass in Analogie dazu auch hier die Signale von Diastereomer **B** (δ = 42.6 ppm (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 134.5 Hz (¹J_{PH} = 359 Hz), PRH) und δ = 81.4 ppm (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 128.6 Hz, PR₂)) denen des (*S*_{Rh},*S*_P)-konfigurierten Diastereomers von {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ entsprechen müssen.

4.7.3 Molekülstruktur von (*R*_{Rh},*R*_P)-{Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BPh₄

Nun sollte dem noch verbleibenden Signalpaar von Diastereomer C aus dem ³¹P-NMR-Spektrum der gewonnenen Kristalle (Abbildung 4.7.3) das entsprechende Diastereomer von {Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BPh₄ zugeordnet werden. Dies gelingt durch weitere röntgenographische Experimente an Einkristallen wie in Abbildung 4.7.5 zu sehen ist. Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren wird folgendermaßen ermittelt [53,54].

Rh:	Br > Cp* > PR ₂ > PRH	(<i>R</i> _{Rh})
P:	Rh > C _{Benzol} > C _{Cyclanyl} > H	(<i>R</i> _P)

Der Metallkern und das asymmetrisch substituierte Phosphoratom P1 sind beide (*R*)-konfiguriert. Der Mittelpunkt des Cp*-Liganden ist 1.891 Å vom Metallatom ent-

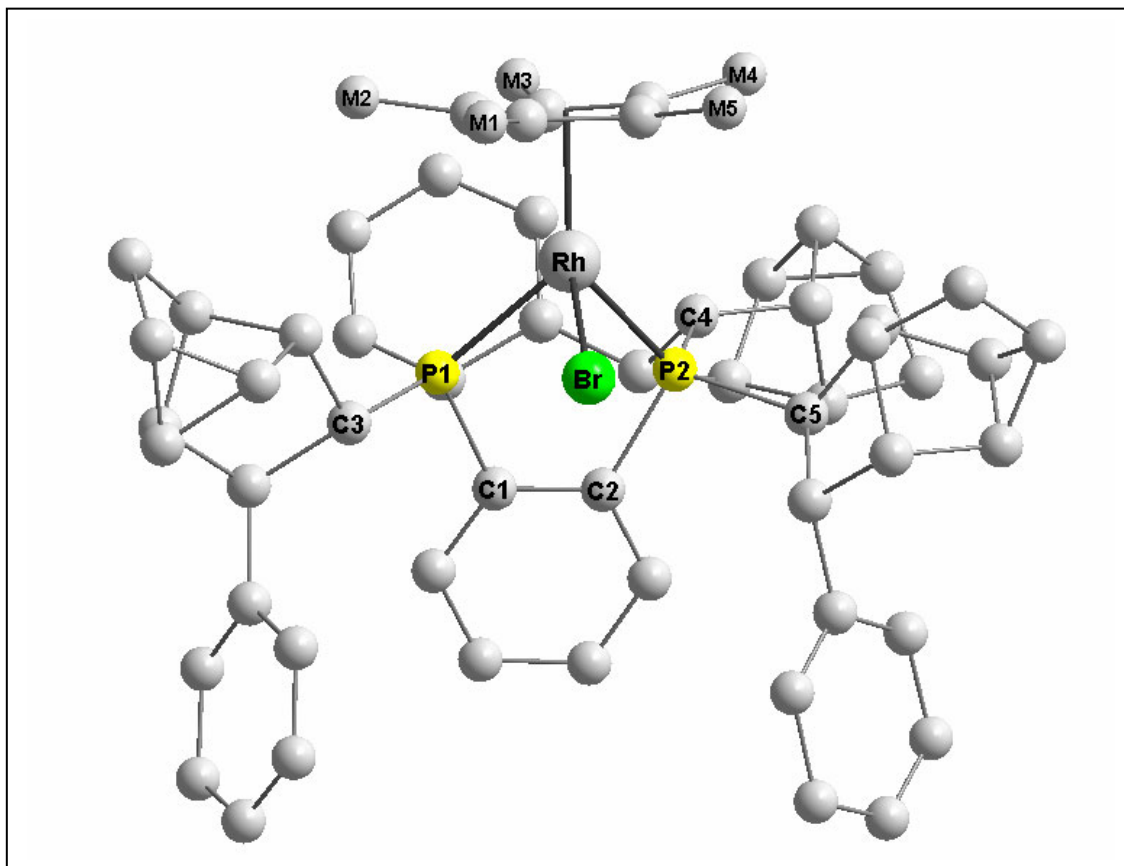


Abbildung 4.7.5: Molekülstruktur von (*R*_{Rh},*R*_P)-{Cp**RhBr*[(+)_δ-LH]}BPh₄ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

fernt. Mit Rhodium-Kohlenstoff-Abständen zwischen 2.173 und 2.274 Å und einer mittleren C–C-Bindungslänge von 1.423 Å ist der C₅-Ring des π-Liganden nahezu planar. Die fünf Methylgruppen sind alle leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Auslenkungen aus der Ringebene liegen zwischen 6.49 ° für M1 und 13.76 ° für M4. Die beiden Metall-Phosphor-Bindungslängen, 2.299 Å für P1 und 2.326 Å für P2, unterscheiden sich hier nicht so stark wie in den anderen Diastereomeren. Der Halogen-Metall-Abstand beträgt 2.513 Å. Der Chelatring ist leicht gewellt. Der Diederwinkel C1–C2–P2–P1 beträgt 5.28 °. Damit liegt der Chelatring in (*R*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ in λ-helikaler Konformation vor. Die Änderung der helikalen Chiralität des Chelatrings wird durch die Konfigurationsumkehr am chiralen Phosphor P1 bedingt, wie auf sterische Aspekte zurückgreifende Überlegungen (siehe Kapitel 4.3.2) verdeutlichen. Das Wasserstoffatom an P1 konnte bei der Strukturverfeinerung wegen seiner Nähe zu einem Schweratom und Verwachsungen im Kristall nicht lokalisiert werden. Die Bindungsparameter von (*R*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄ sind in Tabelle 4.7.3 aufgeführt.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.299(2)	P1 – Rh – P2	83.75(8)
Rh – P2	2.326(3)	P2 – Rh – Br	92.46(7)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.891(4)	Br – Rh – P1	86.62(7)
Rh – Br	2.513(3)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	105.33(36)	C2 – P2 – C4	102.27(37)
C3 – P1 – H1	-----	C4 – P2 – C5	105.18(40)
H1 – P1 – C1	-----	C5 – P2 – C2	104.82(40)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	5.28(57)		

Tabelle 4.7.3: Bindungslängen und -winkel von (*R*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄.

4.8 {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄

Wie in Kapitel 4.5 erwähnt, ist es nicht gelungen, an Halbsandwichkomplexen des Typs {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}Y (Y = PF₆, BF₄ und BPh₄) eine Substitution des Halogenliganden am Metall nach herkömmlichen Methoden, also durch einfache Austauschreaktionen mit NaBr oder NaI in methanolischer Lösung, herbeizuführen. Deshalb wird wie bei der Synthese der Bromkomplexe auch bei den Iodverbindungen der Halogenaustausch bereits in der Metallvorstufe [Cp*RhI]₂(μ-I)₂ vorgenommen. Durch Umsalzen mit einem Überschuss an NaI in Aceton und abschließender Kristallisation in der Kälte aus CH₂Cl₂/Hexan kann violetttes [Cp*RhI]₂(μ-I)₂ gewonnen werden, das sich im Weiteren als Edukt bei der Darstellung von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ bewährt [47].

4.8.1 Synthese

Die Synthese von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ erfolgt in Analogie zu den bereits charakterisierten Chlor- und Bromkomplexen und ist in Abbildung 4.8.1 schematisch dargestellt. In einem Schlenkrohr werden die Metallvorstufe [Cp*RhI]₂(μ-I)₂ und der Ligand

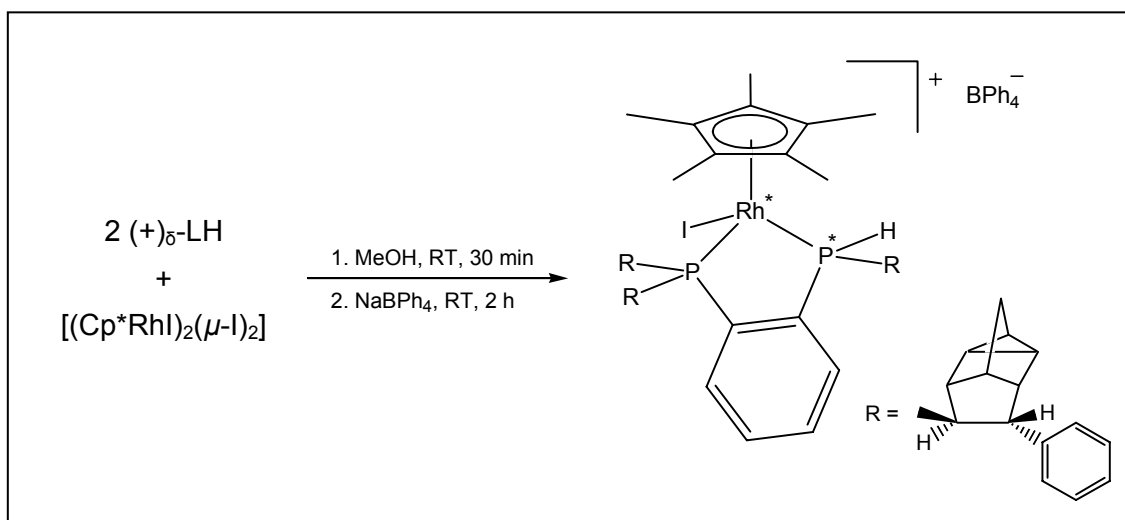


Abbildung 4.8.1: Synthese von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ – 4 mögliche Diastereomere.

(+)_δ-LH in einem molaren Verhältnis von 1:2 vorgelegt und in wenig Methanol gerührt. Sofort ist eine einsetzende Farbveränderung von dunkelviolett nach dunkelrot zu beobachten. Nach 30 Minuten gibt man NaBPh₄ im Überschuss zu und rührt noch weitere zwei Stunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstands in CH₂Cl₂ wird über Celite filtriert. Erneutes Entfernen des Solvens liefert {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ als dunkelroten Feststoff.

Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts ist in Abbildung 4.8.2 zu sehen. Es sind wieder alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A bis D mit den typischen ABX-Spinkopplungsmustern entstanden. Die Darstellung von {Cp*RhI[(+)_δ-

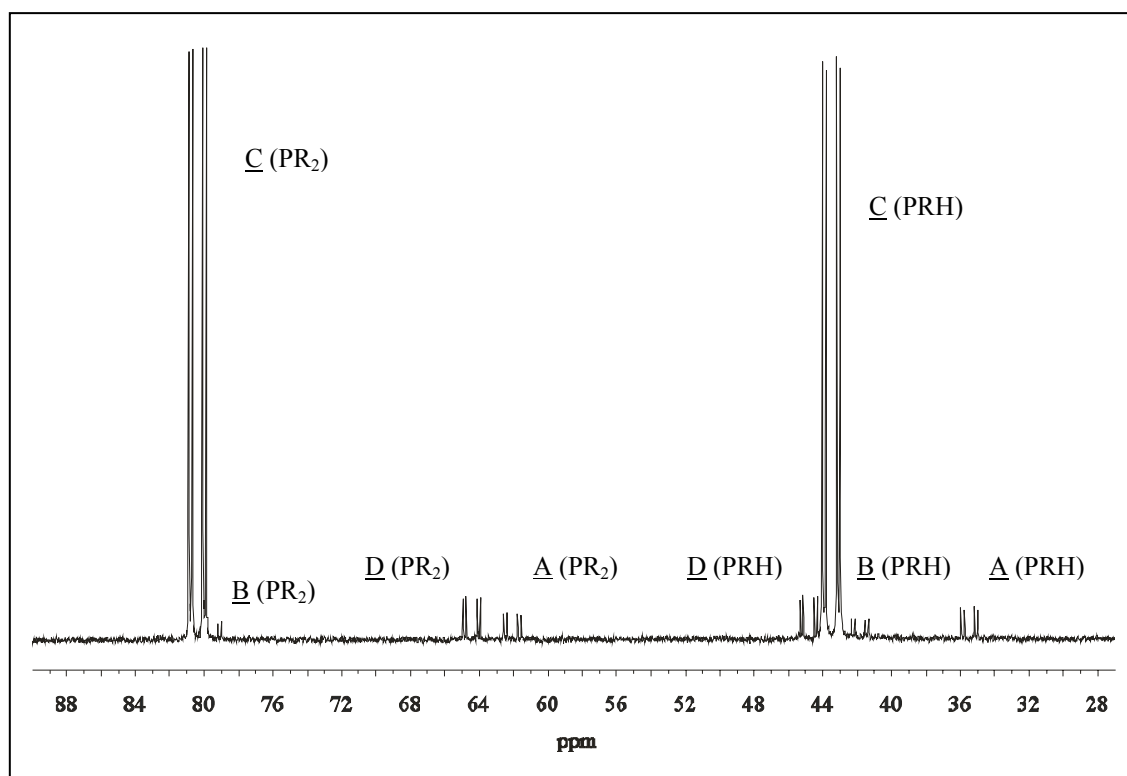


Abbildung 4.8.2: ³¹P-NMR-Spektrum von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ in CDCl₃.

LH]}BPh₄ verläuft stereospezifischer als die der bisher dargestellten Chlor- oder Bromverbindungen. Bei der Synthese bildet sich größtenteils Diastereomer C (85 %), während die anderen Diastereomere A, B und D nur zu einem weitaus geringeren Teil von 5, 3 und 7 % vorhanden sind. Da die Peaks für Diastereomer B teilweise mit denen für das Hauptprodukt C zusammenfallen, ist eine exakte Angabe der spezifischen ³¹P-NMR-Daten nur zum Teil möglich. Die Signale der chiralen Phosphoratome befinden sich in der rechten Hälfte des Spektrums wie durch ein protonengekoppeltes ³¹P-NMR-Experiment zweifelsfrei gezeigt wird. Wegen den auftretenden Peaküberlagerungen und der verminderten Auflösung des Spektrums konnte daraus nur die PH-Kopplungskon-

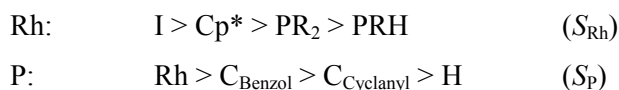
stante des Hauptisomers C (¹J_{PH} = 349 Hz) bestimmt werden. Tabelle 4.8.1 fasst die ³¹P-NMR-Daten von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ zusammen.

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	35.5 (dd, ² J _{PP} = 32.4 Hz, ¹ J _{PRh} = 127.4 Hz)	62.1 (dd, ² J _{PP} = 32.4 Hz, ¹ J _{PRh} = 133.1 Hz)	5
<u>B</u>	41.8 (dd, ² J _{PP} = 34.0 Hz, ¹ J _{PRh} = 129.3 Hz)	nicht bestimmbar	3
<u>C</u>	43.5 (dd, ² J _{PP} = 32.8 Hz, ¹ J _{PRh} = 136.6 Hz)	80.4 (dd, ² J _{PP} = 32.8 Hz, ¹ J _{PRh} = 129.7 Hz)	85
<u>D</u>	44.8 (dd, ² J _{PP} = 28.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.4 Hz)	64.3 (dd, ² J _{PP} = 28.8 Hz, ¹ J _{PRh} = 132.8 Hz)	7

Tabelle 4.8.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ in CDCl₃.

4.8.2 Molekülstruktur von (S_{Rh},S_P)-{Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄

Durch Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ konnten rote, nadelförmige Einkristalle gezüchtet werden, die für eine röntgenographische Strukturermittlung geeignet waren (Abbildung 4.8.3). Nach den erweiterten Sequenzregeln kann die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren folgendermaßen bestimmt werden [53,54].



Beide Chiralitätszentren, sowohl das zentrale Metallatom als auch der asymmetrisch substituierte Phosphor in (+)_δ-LH, sind (S)-konfiguriert. Der Cp-Ring in {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ ist nahezu planar. Die Metall-Kohlenstoff-Abstände betragen 2.251 bis 2.331 Å bei einer mittleren C–C-Bindungslänge von 1.411 Å. Die fünf Methylgruppen des π-Liganden sind anders als bei allen bisher beschriebenen Strukturen nicht vom zentralen Rhodium weggerichtet, sondern liegen mit Auslenkungen von kleiner 0.06 ° gänzlich in der Ringebene. Die beiden Rh–P-Bindungslängen, 2.269 Å für P1 und 2.341 Å für P2, bewegen sich im schon bekannten Rahmen, während der Rhodium-Halogen-Abstand 2.681 Å beträgt und damit beim Übergang von Brom zu seinem höheren

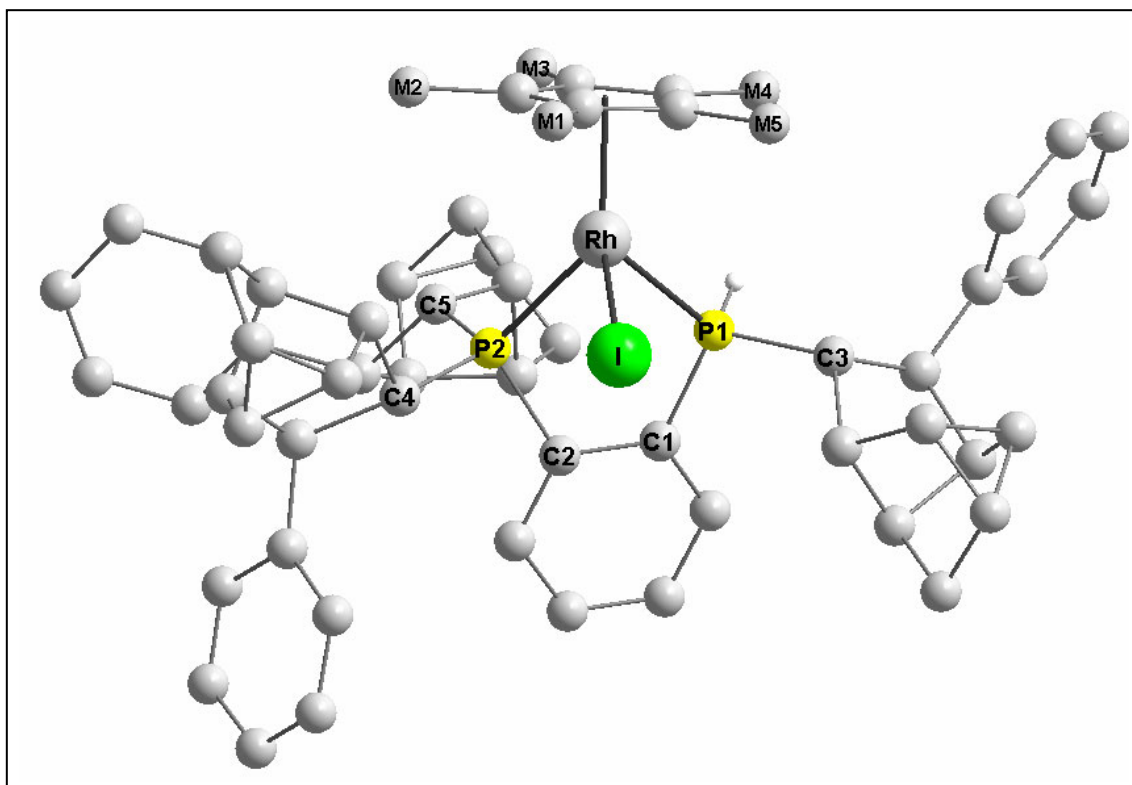


Abbildung 4.8.3: Molekülstruktur von $(S_{Rh},S_P)\text{-}\{Cp^*RhI[(+)_\delta\text{-LH}]\}BPh_4$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

Homologen, dem Iod, um ca. 0.2 Å zunimmt. Im Vergleich zu den synthetisierten Chlorkomplexen beträgt die Zunahme der Metall-Halogen-Bindungslänge ca. 0.3 Å. Der Chelatring ist in $(S_{Rh},S_P)\text{-}\{Cp^*RhI[(+)_\delta\text{-LH}]\}BPh_4$ leicht gewellt und liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -6.96° in δ -helikaler Konformation vor. Alle übrigen wichtigen Bindungsparameter sind Tabelle 4.8.2 aufgeführt.

a) Bindungslängen [Å]:

Rh – P1	2.269(4)
Rh – P2	2.341(3)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.951(7)
Rh – I	2.681(2)

b) Bindungswinkel an Rh [°]:

P1 – Rh – P2	83.92(8)
P2 – Rh – I	90.08(5)
I – Rh – P1	90.26(5)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	110.47(37)
--------------	------------

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P2 – C4	105.50(33)
--------------	------------

C3 – P1 – H1	104.79(184)	C4 – P2 – C5	113.75(32)
H1 – P1 – C1	104.93(153)	C5 – P2 – C2	101.33(31)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1	-6.96(50)
-------------------	-----------

Tabelle 4.8.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$.

Ein mit Kristallen von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ durchgeführtes ^{31}P -NMR-Experiment ist in Abbildung 4.8.4 dargestellt. Das Spektrum zeigt nur die Signale von Diastereomer C der ursprünglichen Mischung mit $\delta = 43.3$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 32.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 136.6$ Hz ($^1J_{PH} = 349$ Hz), PRH) und $\delta = 80.3$ ppm (dd, $^2J_{PP} = 32.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 129.7$ Hz, PR₂). Eine Wiederholung der Messung nach 1.5 bzw. 7 Tagen Stehenlassen der NMR-Lösung bringt keine Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum zu Tage. Es können keinerlei Umwandlungstendenzen in ein anderes Diastereomer beobachtet werden. Damit handelt es sich bei $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ um eine bei Raumtemperatur konfigurationsstabile Verbindung.

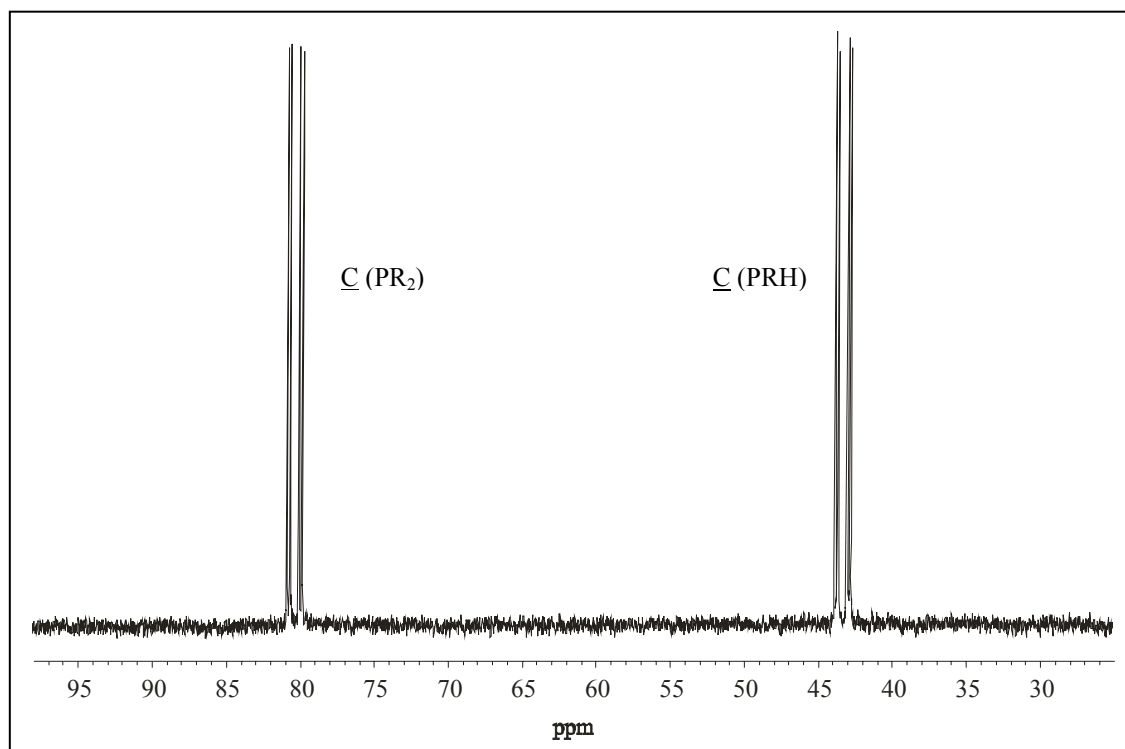


Abbildung 4.8.4: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ in CDCl_3 .

4.9 {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆

Das Übergangsmetall Iridium zeichnet sich durch ähnlich gute Komplexbildungseigenschaften wie das in der neunten Gruppe über ihm stehende Rhodium aus. Aus diesem Grund ist bereits eine Vielzahl von Iridium-Halbsandwichverbindungen mit unterschiedlichsten Liganden dargestellt und charakterisiert worden [60]. In dieser Arbeit wurden zwei rhodiumanalogue Iridiumkomplexe mit dem Diphosphanliganden (+)_δ-LH synthetisiert und mit den Verbindungen des niedrigeren Homologen verglichen, wobei das Hauptaugenmerk auf der Stereochemie liegt. Als Metallkomplexvorstufe dient die dimere Iridiumverbindung [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂], die wie ihr Rhodiumanalogon leicht zugänglich ist [48].

4.9.1 Synthese

Die Synthese von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ erfolgt auf die gleiche Weise wie die der Rhodium-Halbsandwichkomplexe und ist in Abbildung 4.9.1 schematisch dargestellt.

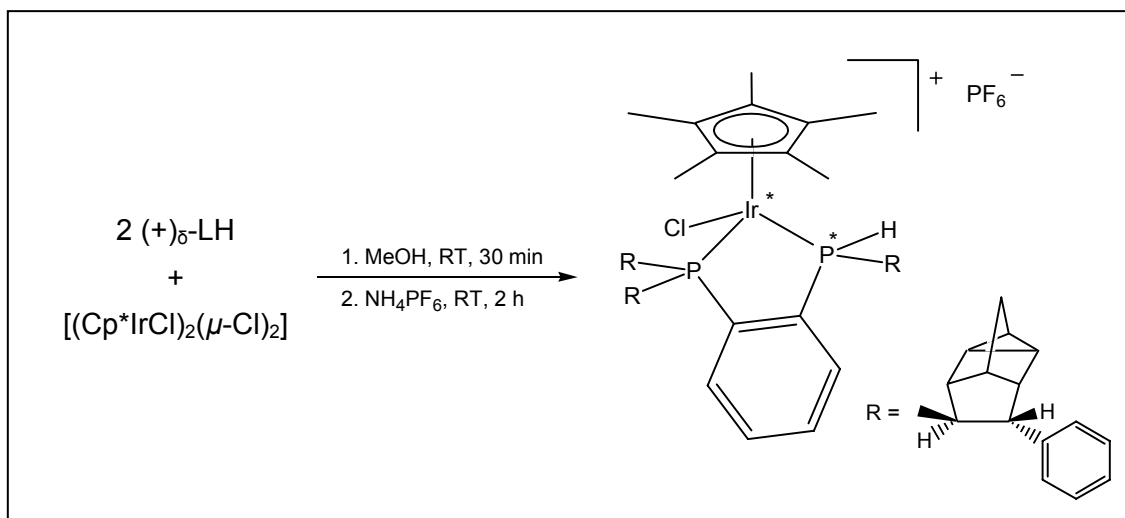


Abbildung 4.9.1: Synthese von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ – 4 mögliche Diastereomere.

Die Reaktion der Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ mit dem Liganden (+)₈-LH liefert das gelbe Produkt in über 90 % Ausbeute.

Eine anschließende ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{LH}]\}\text{PF}_6$ bestätigt auch hier die nicht sonderlich hohe Stereospezifität der Umsetzung (Abbildung 4.9.2). Es sind wieder alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (37 %), B (3 %), C (51 %) und D (9 %) deutlich zu erkennen. Die Signale liegen alle bei wesentlich tieferen ppm-Werten als bei der entsprechenden Rhodiumverbindung. Aufgrund des ganzzahligen Kernspins von Iridium und der deshalb hier, anders als bei Rhodium, nicht auftretenden Metall-Phosphor-Wechselwirkungen, vereinfachen sich die Kopplungsmuster im ^{31}P -NMR-Spektrum. Jedes der vier Diastereomere bildet ein AB-Spinsystem aus, deren PP-Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{PP}} = 6.5$ bis 11.4 Hz) wesentlich kleiner sind als bei den entsprechenden Rhodiumverbindungen ($^2J_{\text{PP}} = 32.0$ bis 36.6 Hz). Eine genauere Zuordnung erfolgt mittels eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Experiments. Die Signale in der rechten Hälfte des Spektrums zeigen, wie im Falle der Rhodiumkomplexe, eine zusätzliche Aufspaltung. Dadurch können sie eindeutig den Wasserstoff tragenden chiralen Phosphoratomen zugewiesen werden. Die PH-Kopplungskonstanten können wegen Signalüberlagerungen nur für die Diastereomere A

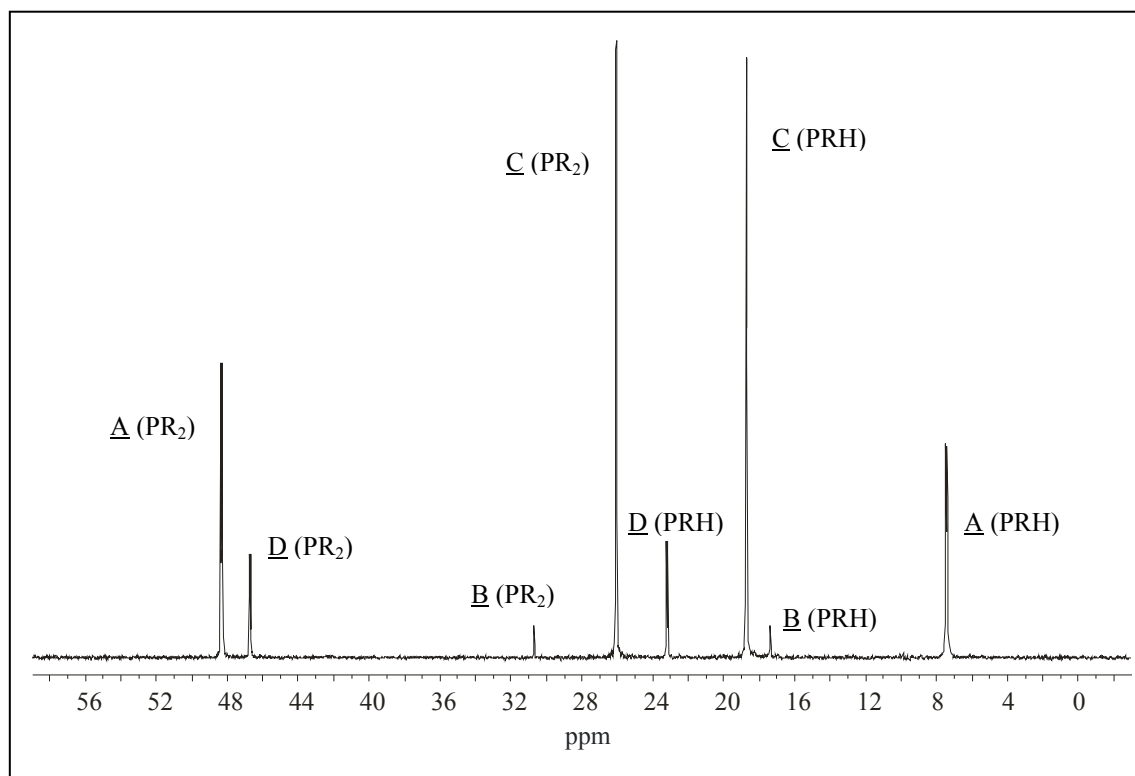


Abbildung 4.9.2: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

(¹J_{PH} = 395 Hz), C (¹J_{PH} = 413 Hz) und D (¹J_{PH} = 398 Hz) bestimmt werden und liegen somit im Bereich der für die analoge Rhodiumverbindung ermittelten Werte. Die Ergebnisse der ³¹P-NMR-Untersuchungen sind in Tabelle 4.9.1 zusammengefasst.

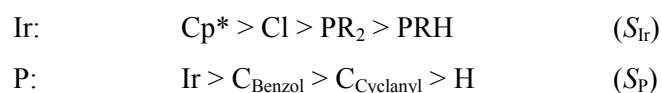
	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	7.4 (d, ² J _{PP} = 11.4 Hz (¹ J _{PH} = 395 Hz))	48.3 (d, ² J _{PP} = 11.4 Hz)	37
<u>B</u>	17.6 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz (¹ J _{PH} = 413 Hz))	30.7 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	3
<u>C</u>	18.7 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	26.1 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	51
<u>D</u>	23.2 (d, ² J _{PP} = 9.5 Hz (¹ J _{PH} = 398 Hz))	46.7 (d, ² J _{PP} = 9.5 Hz)	9

Tabelle 4.9.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ in CDCl₃.

4.9.2 Molekülstruktur von (S_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆

Versuche, ein Diastereomer des ionischen Komplexes {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ gezielt mittels Säulenchromatographie anzureichern schlugen, wie bei den Rhodiumverbindungen, allesamt fehl. Zum Erfolg führte auch hier fraktionierte Kristallisation durch langsame Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle waren für eine röntgenographische Strukturermittlung geeignet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9.3 dargestellt.

Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren wird anhand der erweiterten Sequenzregeln wie folgt bestimmt [53,54].



Unter den oben angeführten Bedingungen kristallisiert, wie bei dem entsprechenden Rhodiumkomplex (siehe Kapitel 4.2), das (S_{Ir},S_P)-konfigurierte Diastereomer der Iridium-Halbsandwichverbindung.

Der Chelatring in (S_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ ist leicht gewellt und liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -6.86 °, analog dem Rhodiumkomplex, in δ-helikaler Konformation vor. Der Cp-Ring ist nahezu planar. Die Iridium-Kohlenstoff-Abstände

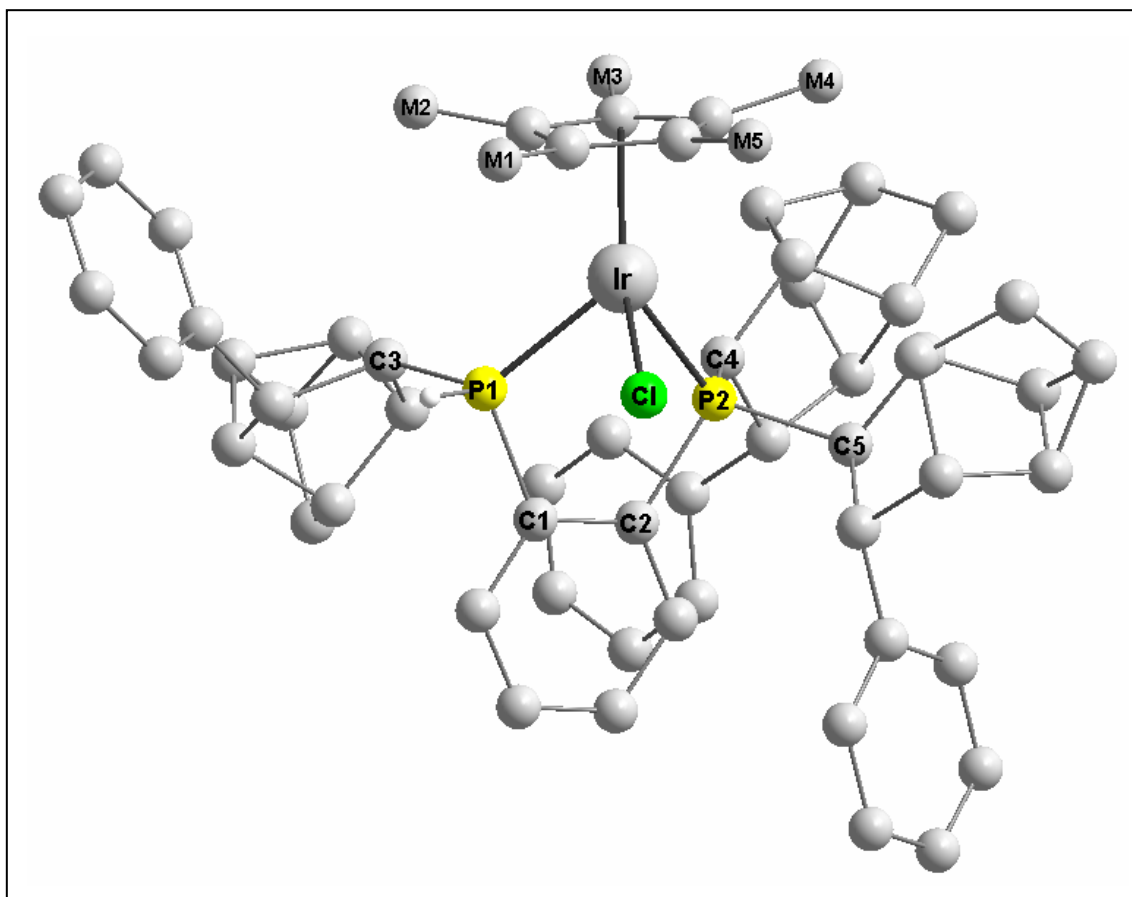


Abbildung 4.9.3: Molekülstruktur von $(S_{Ir}, S_P)\text{-}\{Cp^*IrCl[(+)_\delta\text{-LH}]\}PF_6$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

liegen zwischen 2.200 und 2.298 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.425 Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Abweichungen aus der Ebene des Fünfrings liegen zwischen 4.53 und 12.25 °, wobei die den raumerfüllenden Phenyldelta-cyclanyl-Resten zugewandten Methylgruppen M2 (10.15 °), M3 (12.25 °) und M4 (11.58 °) stärker ausgelenkt sind als die dem Halogen benachbarten Methylsubstituenten M1 (4.53 °) und M5 (5.42 °). Der Abstand des Metallzentrums vom Mittelpunkt des Cp*-Liganden beträgt 1.888 und die Iridium-Chlor-Bindungslänge ist 2.410 Å. Beide Werte liegen wie auch die zwei, aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmuster an P1 und P2, etwas voneinander abweichenden Phosphor-Metall-Bindungslängen (2.263 für P1 und 2.345 Å für P2) in dem für den analogen Rhodiumkomplex bekannten Bereich. In dem (S_{Ir}, S_P) -konfigurierten Diastereomer befindet sich das Halogen zwischen einem raumerfüllenden Phenyldelta-cyclanyl-Rest von P2 und dem sterisch anspruchslosen Wasserstoffatom des chiralen Phosphors P1. Dadurch orientiert sich das Halogen weg von dem großen Rest und hin

zum Wasserstoffatom. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den ungleich großen Bindungswinkeln P2–Ir–Cl (89.89 °) und P1–Ir–Cl (81.26 °) wieder. Alle übrigen Bindungsparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit den für die analoge Rhodium-Halbsandwichverbindung ermittelten Werten und sind in Tabelle 4.9.2 aufgeführt.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Ir</u> [°]:	
Ir – P1	2.263(0)	P1 – Ir – P2	82.9(0)
Ir – P2	2.345(0)	P2 – Ir – Cl	89.89(0)
Ir – Cp* _{Mittelpunkt}	1.888(0)	Cl – Ir – P1	81.26(0)
Ir – Cl	2.41(0)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	105.94(0)	C2 – P2 – C4	105.49(0)
C3 – P1 – H1	101.94(0)	C4 – P2 – C5	105.01(0)
H1 – P1 – C1	106.55(0)	C5 – P2 – C2	103.14(0)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	-6.86(0)		

Tabelle 4.9.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (S_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆.

Im Anschluss an die Röntgenstrukturanalyse wurde mit den erhaltenen Kristallen ein ³¹P-NMR-Experiment durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9.5 zu sehen. Es sind nur die Signale von Diastereomer C der ursprünglichen Mischung mit δ = 18.7 ppm (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz (¹J_{PH} = 413 Hz), PRH) und δ = 26.1 ppm (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PR₂) zu erkennen. Eine Wiederholung der ³¹P-NMR-Untersuchung nach einer Woche Stehenlassen der NMR-Probenlösung bei Raumtemperatur sowie nach einem Tag Verweilzeit im Thermostaten bei 50 °C, fördert kein anderes Diastereomer zu Tage. Daher handelt es sich bei (S_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆, wie im Falle des gleich konfigurierten Rhodiumkomplexes, um eine äußerst stabile Halbsandwich-Verbindung.

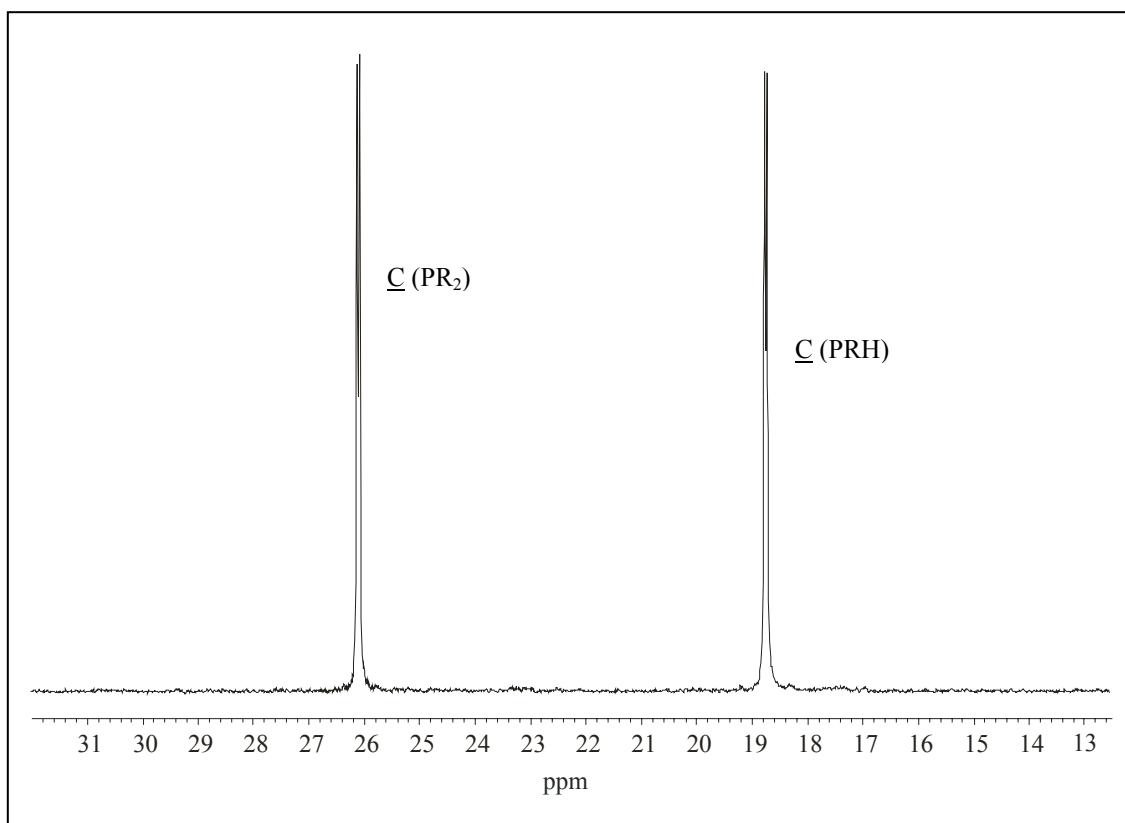


Abbildung 4.9.5: Teil des ^{31}P -NMR-Spektrums von $(S_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

4.10 $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$

4.10.1 Synthese

Die Darstellung von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ erfolgte ausgehend von der dimeren Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ und dem Liganden $(+)\delta\text{-LH}$ und ist in Abbildung 4.10.1 schematisch dargestellt. Zur Einführung des Komplexgegenions wird im zweiten Reaktionsschritt jedoch NaBPh_4 als Metathesereagens an Stelle von NH_4PF_6 verwendet. Nach Aufarbeitung erhält man das gelbe Produkt in über 90 % Ausbeute.

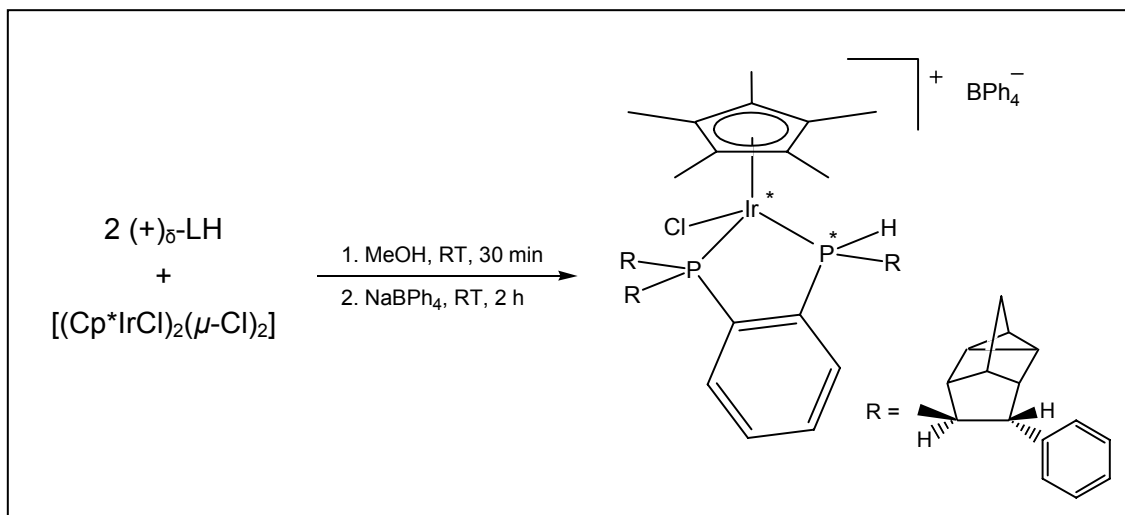


Abbildung 4.10.1: Synthese von $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4$ – 4 mögliche Diastereomere.

Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 4.10.2) von $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4$ bestätigt den Sachverhalt, dass bei der Umsetzung alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (31 %), B (6 %), C (44 %) und D (19 %) ohne nennenswerte Stereoselektivität gebildet werden. Anhand eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Experiments werden die Signale in der rechten Hälfte des Spektrums den Wasserstoff tragenden Phosphoratomen zugeordnet. Die PH-Kopplungskonstanten können für die

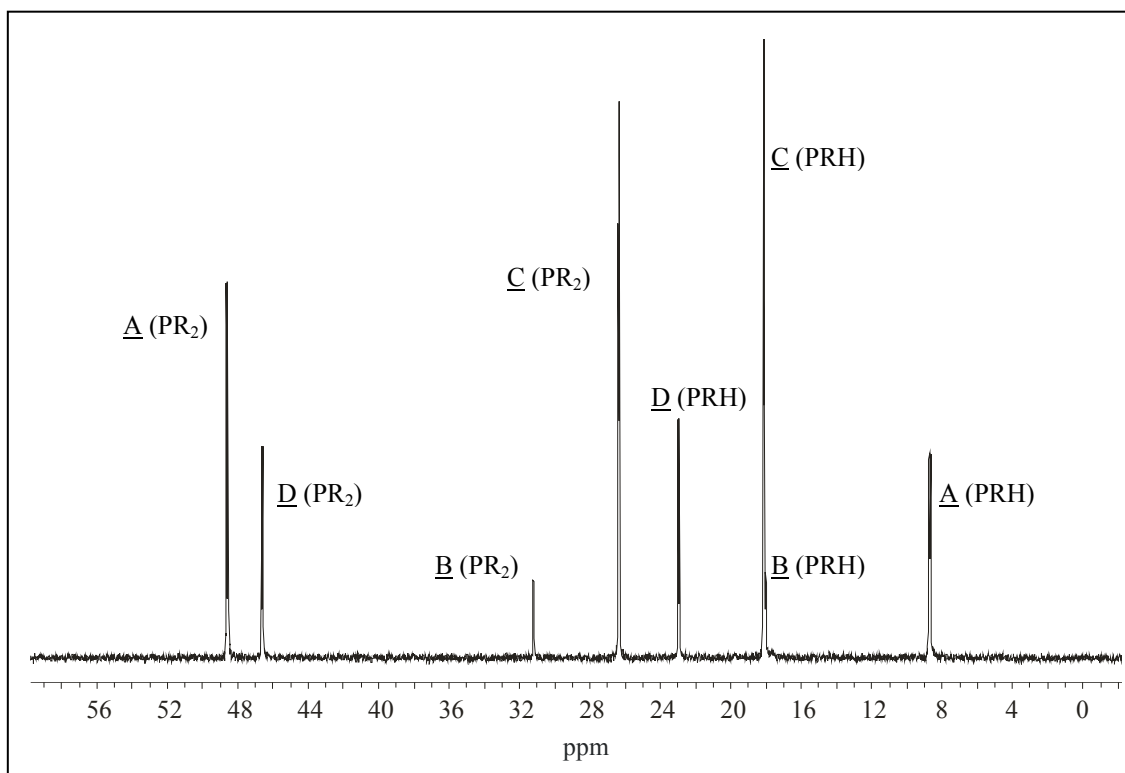


Abbildung 4.10.2: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{Cp^*IrCl[(+)\delta-LH]\}BPh_4$ in $CDCl_3$.

Diastereomere A (¹J_{PH} = 379 Hz), C (¹J_{PH} = 414 Hz) und D (¹J_{PH} = 409 Hz) bestimmt werden. Alle ermittelten ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 4.10.1 aufgeführt.

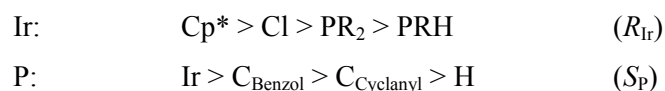
	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR2	%
<u>A</u>	8.7 (d, ² J _{PP} = 11.4 Hz (¹ J _{PH} = 379 Hz))	48.6 (d, ² J _{PP} = 11.4 Hz)	31
<u>B</u>	18.0 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	31.2 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	6
<u>C</u>	18.1 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz (¹ J _{PH} = 414 Hz))	26.4 (d, ² J _{PP} = 6.5 Hz)	44
<u>D</u>	23.0 (d, ² J _{PP} = 9.5 Hz (¹ J _{PH} = 409 Hz))	46.6 (d, ² J _{PP} = 9.5 Hz)	19

Tabelle 4.10.1: ³¹P-NMR-Daten von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ in CDCl₃.

4.10.2 Molekülstruktur von (R_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄

Durch Überschichten einer Acetonlösung von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ mit n-Hexan konnten nach mehreren Wochen wenige gelbe Einkristalle in Form dünner Plättchen gewonnen werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. Die Kristallstrukturanalyse ergibt die Anwesenheit von zwei symmetrieunabhängigen Ionenpaaren in der Elementarzelle. Da die Bindungslängen und -winkel im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander abweichen, zeigt Abbildung 4.10.3 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Kation. Das Wasserstoffatom am chiralen Phosphor P1 konnte wegen Verwachsungen in den untersuchten Kristallen und aufgrund des geringen Abstands zum zentralen Schweratom nicht exakt lokalisiert werden.

Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten an beiden Chiralitätszentren kann wie folgt festgelegt werden [53,54].



Anders als im Falle des in vorhergehenden Kapitel beschriebenen PF₆-Komplexes, kristallisiert unter gleichen Bedingungen hier das am Metallzentrum entgegengesetzt (R)-konfigurierte und am chiralen Phosphoratom P1 identisch (S)-konfigurierte Diastereomer von {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄. Im Vergleich zum analogen Rhodiumkomplex lie-

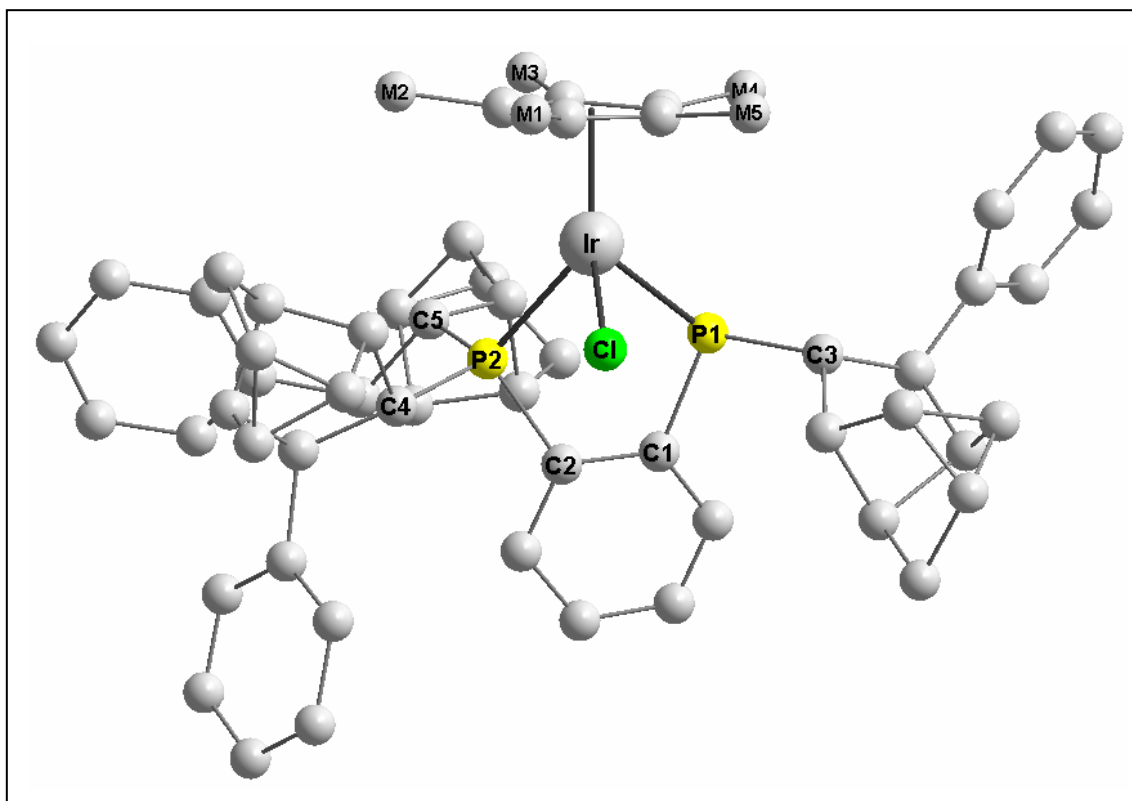


Abbildung 4.10.3: Molekülstruktur von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

gen beide Stereozentren der isolierten Iridium-Halbsandwichverbindung in der jeweils entgegengesetzten Konfiguration vor (siehe Kapitel 4.3). Der Chelatring in $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ ist leicht gewellt und nimmt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -5.96° eine δ -helikale Konformation ein. Der C₅-Ring des π -Liganden ist nahezu planar. Die Iridium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen zwischen 2.154 und 2.252 Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.415 Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die größte Abweichung aus der Ebene des Fünfrings erfährt der Methylsubstituent M4 (11.55°) auf der Seite des chiralen Phosphors, wobei seine Nähe zum Phenylring des Deltacyclanyl-Rests der dafür ausschlaggebende Grund ist. Die Auslenkungen der anderen Methylgruppen liegen zwischen 5.65° für M5 und 8.60° für M3. Der Abstand des Metallzentrums vom Mittelpunkt des Cp*-Liganden beträgt 1.839 und die Iridium-Chlor-Bindungslänge ist 2.424 Å. Diese Werte liegen, wie auch die aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmusters an P1 und P2 etwas voneinander abweichenden Phosphor-Metall-Bindungslängen (2.259 für P1 und 2.319 Å für P2), in den bereits bekannten Bereichen. Alle wichtigen Bindungsparameter des abgebildeten (R_{Ir}, S_P) -konfigurierten Diastereomers sind in Tabelle 4.10.2 zusammengefasst. Die Bindungsparameter des zweiten, symmetrieunab-

hängigen Kations in der Elementarzelle weichen geringfügig ab und sind im Anhang (siehe Kapitel 10.1.1.2) aufgeführt.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Ir</u> [°]:	
Ir – P1	2.259(7)	P1 – Ir – P2	83.73(17)
Ir – P2	2.319(6)	P2 – Ir – Cl	86.82(15)
Ir – Cp* _{Mittelpunkt}	1.839(2)	Cl – Ir – P1	88.52(17)
Ir – Cl	2.424(4)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	108.81(73)	C2 – P2 – C4	106.17(66)
C3 – P1 – H1	-----	C4 – P2 – C5	111.65(65)
H1 – P1 – C1	-----	C5 – P2 – C2	102.94(65)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C1 – C2 – P2 – P1	-5.96(109)		

Tabelle 4.10.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$.

Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle (Abbildung 4.10.4) zeigt, dass es sich bei den isolierten Kristallen um das Diastereomer A mit $\delta = 8.9$ ppm (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz (¹J_{PH} = 379 Hz), PRH) und $\delta = 48.6$ ppm (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz, PR₂) aus dem ursprünglichen Produktgemisch handelt. Die Überprüfung der Komplexstabilität von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei der im vorhergehenden Kapitel isolierten Iridium-Halbsandwichverbindung. Selbst nach einer Woche Stehenlassen der NMR-Probenlösung und einer Verweilzeit von einem Tag bei 50 °C im Thermostaten kann keine Umwandlung in ein anderes Diastereomer beobachtet werden. Bei $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ handelt es sich somit um eine konfigurationsstabile Halbsandwich-Verbindung. Allerdings treten, anders als bei $(S_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$, bereits nach drei Tagen neue Peaks im ³¹P-NMR-Spektrum auf. Diese neuen Signale können aufgrund ihrer chemischen Verschiebung aber keinem anderen Diastereomer von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ zugeordnet werden, sondern sind

vielmehr auf nicht näher bestimmbare Zerfalls- oder Oxidationsprodukte zurückzuführen.

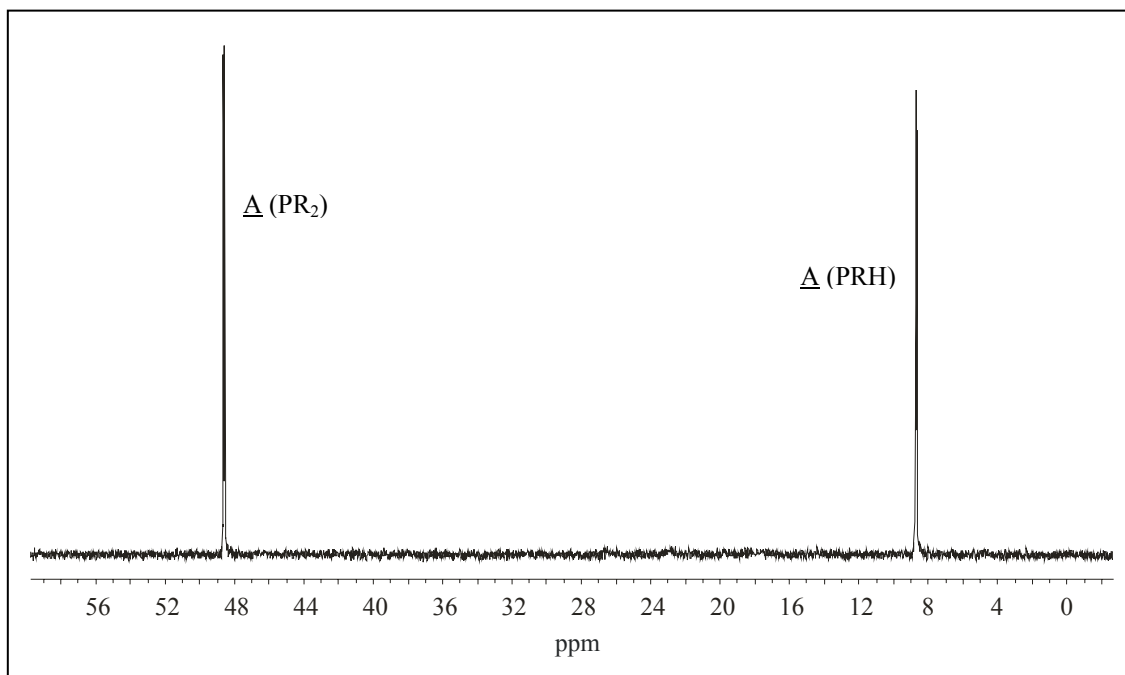


Abbildung 4.10.4: ³¹P-NMR-Spektrum von (*R*_{Ir}, *S*_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ in CDCl₃.

4.11 Abschließende Betrachtungen zu den Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexen mit (+)_δ-LH

Alle in Kapitel 4 beschriebenen Rhodium- und Iridium-Halbsandwichverbindungen {Cp*MX[(+)_δ-LH]}Y (M = Rh, Ir; X = Hal; Y = PF₆, BF₄ und BPh₄) sind auf einfache Art und Weise darstellbar. Die ionischen Komplexe entstehen bei der direkten Umsetzung der dimeren Metallvorstufe [(Cp*MX)₂(μ-X)₂] (M = Rh, Ir; X = Hal) mit dem Chelatdiphosphan-Liganden (+)_δ-LH und einer nachfolgenden Metathesereaktion, zur Einführung des gewünschten Gegenions, in über 90 % Ausbeute. Bei der Synthese entsteht, neben dem chiralen Phosphor im Liganden, ein weiteres Chiralitätszentrum am Metallatom. Dies führt zur Ausbildung von vier Diastereomeren, wie die ³¹P-NMR-Spektren der Produkte zeigen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton/n-Hexan können Einkristalle von den Halbsandwich-Verbindungen gewonnen und deren absolu-

te Konfigurationen durch Röntgenstrukturanalyse gelöst werden. Wie Abbildung 4.11.1 exemplarisch veranschaulicht, handelt es sich dabei um typische Vertreter der so-

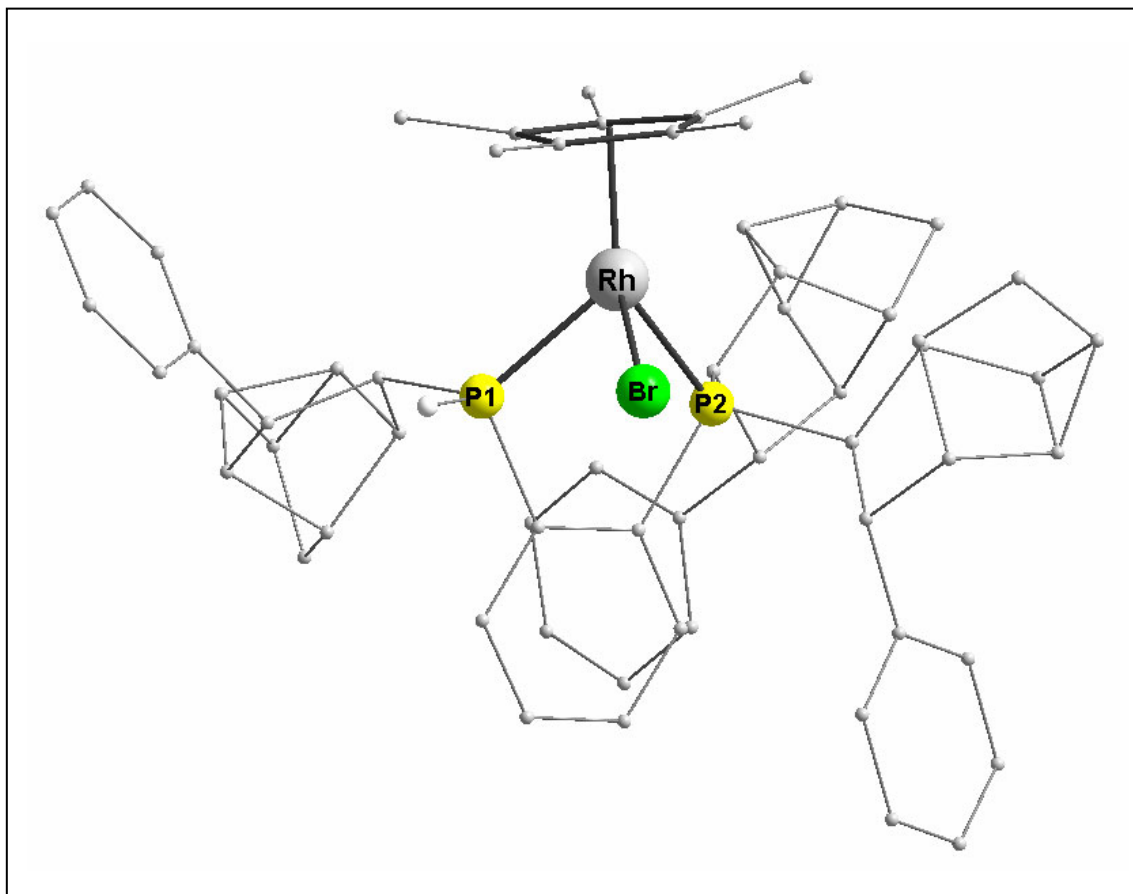


Abbildung 4.11.1: Molekülstruktur von $(R_{Rh}, S_P)\text{-}\{Cp^*RhBr[(+)\delta\text{-LH}]\}PF_6$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

nannten Halbsandwich-Komplexe mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie. Die geschickte Wahl der Gegenionen ($Y = PF_6$, BF_4 und BPh_4) ermöglicht es, bei der Kristallisation unterschiedlich konfigurierte Diastereomere von $\{Cp^*MX[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ ($M = Rh, Ir$; $X = Hal$) zu gewinnen. Die mit den Einkristallen durchgeführten ^{31}P -NMR-Untersuchungen erlauben es, den entsprechenden ^{31}P -NMR-Signalen der ursprünglichen Produktgemische die absoluten Konfigurationen der jeweiligen Diastereomere zuzuordnen. Im Falle von $\{Cp^*RhI[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ gelingt dies für das (S_{Rh}, S_P) -konfigurierte Diastereomer. Bei $\{Cp^*RhCl[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ und $\{Cp^*IrCl[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ können je zwei Diastereomere den ^{31}P -NMR-Signalen der Mischung zugeordnet werden, für die Rhodiumkomplexe die (S_{Rh}, S_P) - und (S_{Rh}, R_P) -konfigurierten und für die Iridiumverbindungen die (S_{Ir}, S_P) - und (R_{Ir}, S_P) -konfigurierten Diastereomere. Bei $\{Cp^*RhBr[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ wurde die absolute Konfiguration von drei Diastereomeren durch Röntgenstrukturanalyse gelöst. Dadurch können allen vier Signalpaaren im ^{31}P -NMR-Spektrum

des Produktgemischs die entsprechend konfigurierten Diastereomere zugewiesen werden (Abbildung 4.11.2).

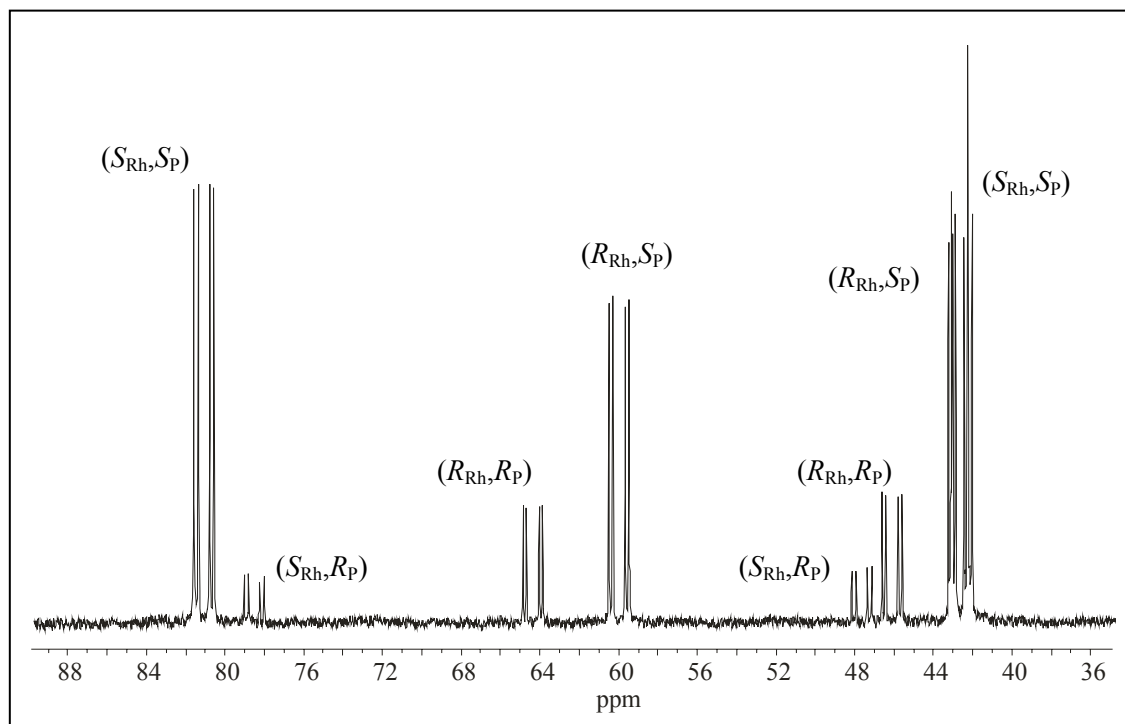


Abbildung 4.11.2: Diastereomerenspezifische Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Die isolierten Diastereomere wurden alle hinsichtlich der Konfigurationsstabilität ihrer Stereozentren untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sich bei allen um äußerst konfigurationsstabile Halbsandwich-Verbindungen handelt. Nach sieben Tagen Stehenlassen der NMR-Probenlösungen bei Raumtemperatur, plus einer weiteren Verweilzeit von einem Tag im Thermostaten bei 45-50 °C, ist, wie sich in daran anschließenden ^{31}P -NMR-Experimenten gezeigt hat, keine Umwandlung in anders konfigurierte Diastereomere festzustellen. Erst eine Temperaturerhöhung auf 55 °C über einen Zeitraum von sieben Tagen hinweg, führte im Fall von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ zur Bildung eines anderen Diastereomers. Durch Kombination dieses Befunds mit ^{31}P -NMR-Untersuchungen anderer Diastereomere kann dies eindeutig auf eine Konfigurationsumkehr am chiralen Phosphoratom zurückgeführt werden. Das Metallzentrum in diesen Halbsandwich-Komplexen mit (+)_δ-LH ist also selbst unter drastischen Bedingungen konfigurationsstabil.

Neben den herkömmlichen tetraedrisch koordinierten Chiralitätszentren, dem asymmetrisch substituierten Phosphor und dem Metallzentrum tritt in den dargestellten Verbindungen des Typs $\{\text{Cp}^*\text{MX}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ noch eine weitere Form der Chiralität in

Erscheinung. Die leichte Wellung der Chelatfünfringe ergibt helikal chirale Strukturen, die sich anhand der Diederwinkel C1–C2–P2–P1 bestimmen lassen. Bei näherer Betrachtung erkennt man, dass bei den in dieser Arbeit charakterisierten Komplexen die helikale Chiralität des Chelatrings eng mit der absoluten Konfiguration am chiralen Phosphoratom P1 des Liganden (+)_δ-LH verknüpft ist, wie sterische Überlegungen (Kapitel 4.4.2) belegen. Alle Diastereomere mit (*S*)-konfiguriertem Phosphor im Liganden liegen in einer δ -helikalen Anordnung (rechtsläufige Helix) des Chelatrings Me–P1–C1–C2–P2 vor, während in (*R_P*)-konfigurierten Diastereomeren der Chelatring stets eine λ -helikale Konformation (linksläufige Helix) einnimmt. In Abbildung 4.11.3 wird dieser Sachverhalt schematisch veranschaulicht.

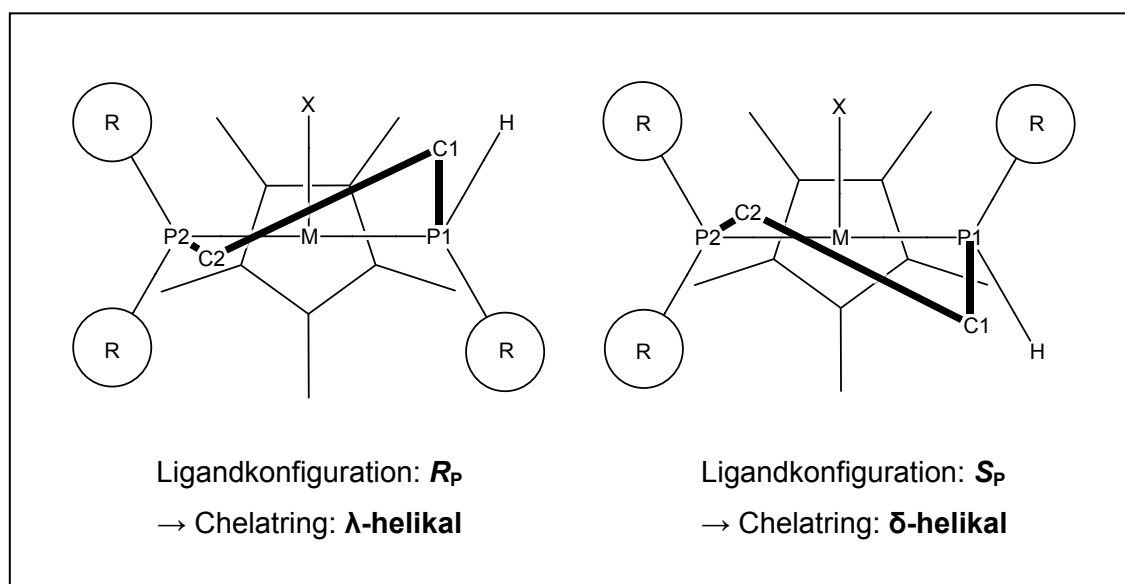


Abbildung 4.11.3: Schematische Darstellung der helikalen Chiralität des Chelatrings von $\{Cp^*MX[(+)\delta\text{-LH}]\}Y$ in Abhängigkeit der Konfiguration des Liganden.

Vergleicht man die Bindungsparameter aller röntgenographisch charakterisierten Halbsandwich-Verbindungen miteinander, lassen sich einige allgemein gültige Aussagen über die Bindungswinkel an M, P1 und P2 in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie treffen.

Die Bindungswinkel P1–M–X und P2–M–X (X = Hal) weichen relativ stark voneinander ab, wenn das sich Halogen zwischen einem großen Phenylideltacyclanyl-Rest an P2 und dem sterisch anspruchlosen Wasserstoffatom an P1 befindet (Anordnung 1). Für den umgekehrten Fall, dass das Halogen zwischen zwei großen Phenylideltacyclanyl-Resten, einem an P1 und einem an P2 (Anordnung 2), lokalisiert ist, sind die Winkel

P1–M–Hal und P2–M–Hal fast identisch und nehmen Werte an, die zwischen denen in Fall 1 liegen (Abbildung 4.11.4).

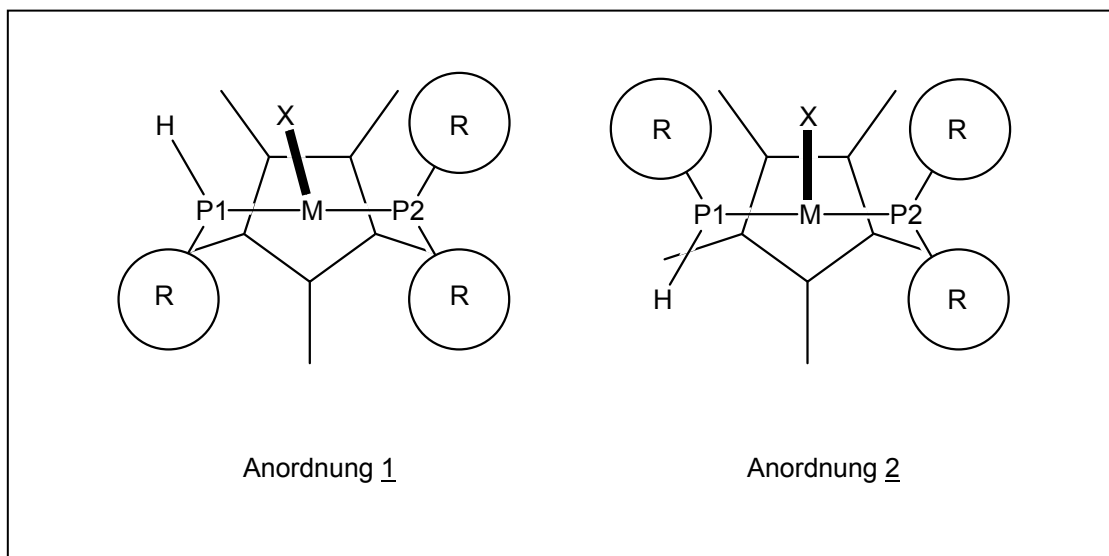


Abbildung 4.11.4: Schematische Darstellung der Bindungswinkel P1–M–X und P2–M–X.

Aufgrund der Ligandengeometrie ist der Bindungswinkel P1–M–P2 vorgegeben und bewegt sich mit $83.5 \pm 1^\circ$ in einem sehr engen Bereich. Dabei ist auffällig, dass für Anordnung 1 die ermittelten Winkel stets zu niedrigeren und für Anordnung 2 zu höheren Werten innerhalb des vorgegebenen Bereichs tendieren. Allgemein gültige Trends für die Bindungswinkel an P1 und P2 sind schwer auszumachen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass an P2 die größten Bindungswinkel für C4–P2–C5 und an P1 die kleinsten für H1–P1–C3 ermittelt wurden.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, dass die oben gemachten Aussagen nur als allgemeine Tendenzen anzusehen sind, die helfen sollen, die Molekülgeometrie zu verstehen, und sich, bis auf wenige Ausnahmen, mit allen der ermittelten Strukturen in Einklang bringen lassen.

Kombiniert man die durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse mit denen der durchgeführten Kristallstrukturanalysen, fällt ein Sachverhalt besonders ins Auge. Bei allen Halbsandwich-Komplexen $\{\text{Cp}^*\text{MX}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Hal}$; $\text{Y} = \text{PF}_6$, BF_4 und BPh_4) entstehen bei der Synthese immer die (*S_P*)-konfigurierten Diastereomere zu einem weitaus höheren Anteil als die am Phosphor umgekehrt (*R_P*)-konfigurierten Diastereomere, unabhängig von der absoluten Konfiguration des Metallzentrums. Dies gilt auch für den in Kapitel 3.1 beschriebenen Molybdänkomplex $[(+)\delta\text{-LH}]\text{Mo}(\text{CO})_4$. Der bei der Komplexsynthese eingesetzte Ligand (+)_δ-LH liegt in einem dynamischen

Gleichgewicht seiner beiden diastereomeren Formen (26 % de) vor. Es ist davon auszugehen, dass die geometrischen Verhältnisse am chiralen Phosphoratom P1 des in den Metallkomplexen chelatgebundenen Liganden indirekt Rückschlüsse auf die geometrischen Verhältnisse im freien, ungebundenen Liganden zulassen. Dies ist von Bedeutung, da die absolute Konfiguration des freien Liganden immer noch nicht eindeutig

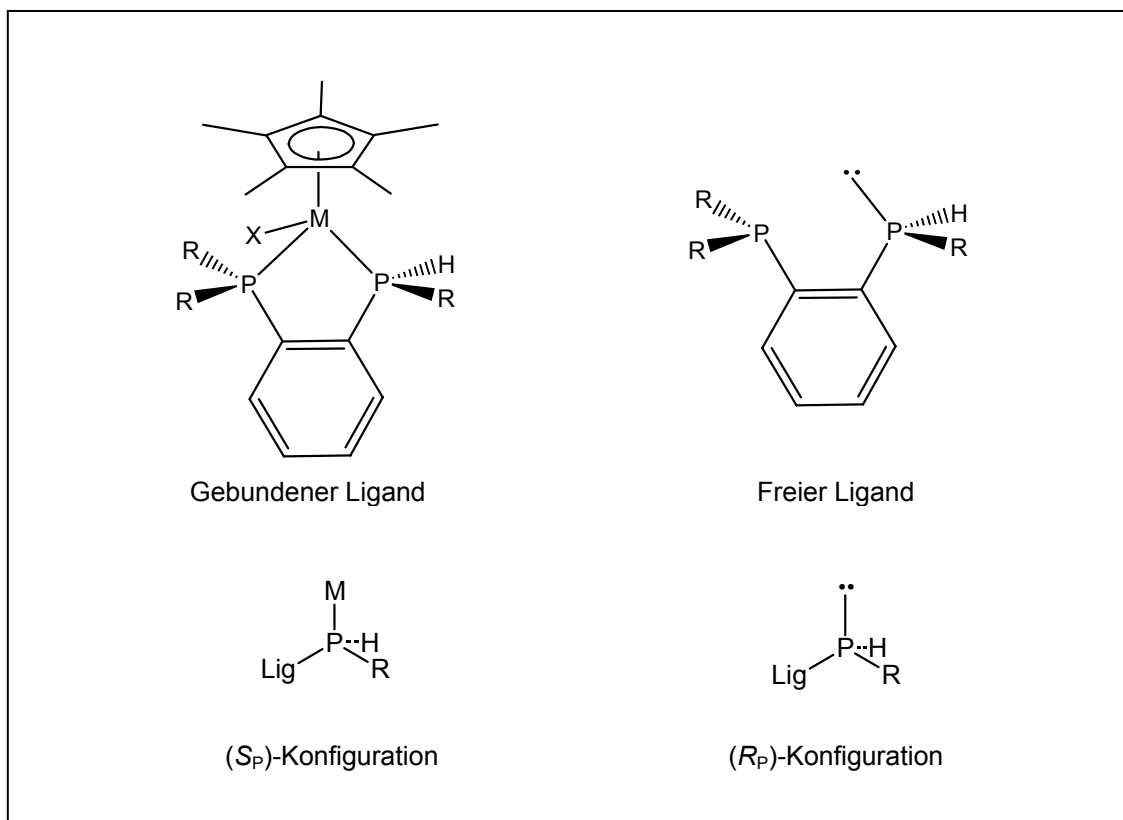


Abbildung 4.11.5: Schematische Darstellung der formalen Konfigurationsumkehr an P1 beim Übergang von freiem zu gebundenem Ligand (+)_δ-LH.

geklärt ist. Es wurden zwar röntgenographische Experimente an Einkristallen von (+)_δ-LH durchgeführt, jedoch konnte dabei das Proton an P1 nicht exakt lokalisiert werden [15]. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass das bei Raumtemperatur stärker angereicherte Diastereomer des freien Liganden am chiralen Phosphoratom P1 (*R*)-konfiguriert sein muss. Die formale Umkehr der Konfiguration von (*S_P*) im gebundenen zu (*R_P*) im ungebundenen Liganden (+)_δ-LH ist keine Änderung der absoluten Konfiguration an P1. Sie ist lediglich auf die Änderung der Prioritätenreihenfolge der beteiligten Substituenten [38], in diesem Fall der Ersatz des Metalls durch ein nichtbindendes freies Elektronenpaar am chiralen Phosphor P1, zurückzuführen (Abbildung 4.11.5).

5 RUTHENIUM-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT (+)₈-LH

Die dimere Rutheniumverbindung $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ hat sich in den vergangenen Jahren als Metallvorstufe für die Darstellung von pseudotetraedrischen Ruthenium-Halbsandwichkomplexen bewährt. Die Synthese erfolgt aus $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und einem Überschuss an 5-Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien unter Rückfluss in Ethanol. Beim Abkühlen fällt das Rohprodukt als rotbrauner Niederschlag aus. Nach Vervollständigung der Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Komplexvorstufe durch erneute Kristallisation aus heißem Ethanol gereinigt und in Form rotbrauner Kristalle gewonnen. Die Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ folgt einem komplexen Reaktionsablauf der in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist. Neben der Reduktion von drei- zu zweiwertigem Ruthenium und der Oxidation des 1,3-Cyclohexadienringes zum Aromaten findet gleichzeitig dessen Komplexierung statt [61].

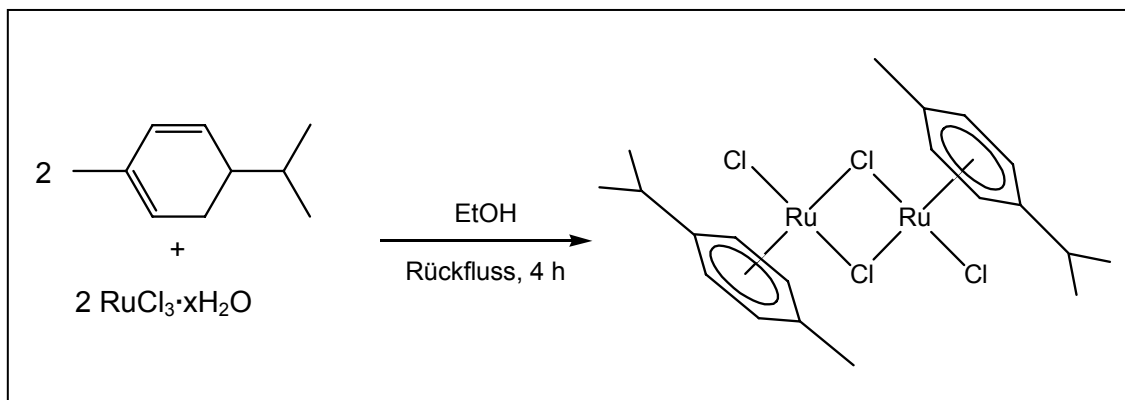


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der dimeren Rutheniumkomplexvorstufe.

Ausgehend von dieser leicht zugänglichen Metallkomplexvorstufe sollten im weiteren Verlauf der Arbeit neue Chelatdiphosphan-Komplexe mit dem optisch aktiven Liganden (+)₈-LH dargestellt und charakterisiert werden.

5.1 $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\text{}_\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

5.1.1 Synthese

Die Verbindung $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\text{}_\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ ist auf relativ einfachem Wege darstellbar (Abbildung 5.1.1). Beide Edukte, der Diphosphanligand (+)_δ-LH und die Metallkomplexvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$, werden im molaren Verhältnis von 1:2 in einem Schlenkrohr vorgelegt und bei Raumtemperatur 30 Minuten in Methanol

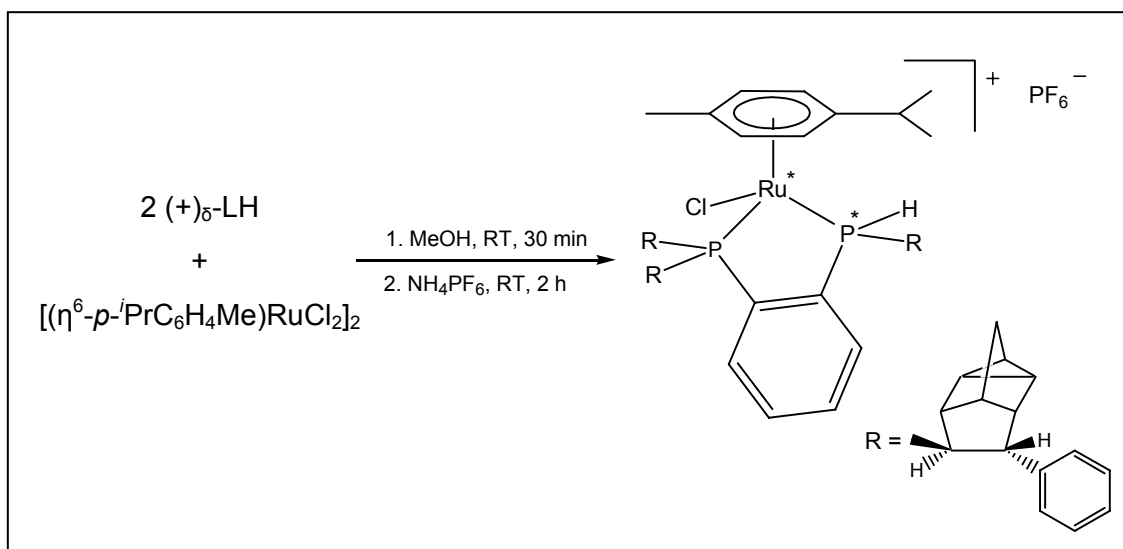


Abbildung 5.1.1: Synthese von $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\text{}_\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ – 4 mögliche Diastereomere.

gerührt. Anschließend gibt man zur Einführung eines anderen Gegenions NH_4PF_6 als Metathesereagens im Überschuss zu und rührt weiter. Während der Reaktion ist eine deutliche Farbaufhellung der ursprünglich tief roten Lösung nach orange zu beobachten. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel abgezogen, der verbleibende Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und zur Entfernung anorganischer Bestandteile, wie neu gebildetes NH_4Cl oder überschüssiges NH_4PF_6 , über Celite filtriert. Nach abermaligem Entfernen des Solvens erhält man die orange Rutheniumverbindung $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\text{}_\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in über 95 % Ausbeute.

Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts (Abbildung 5.1.2) liefert ähnliche Ergebnisse wie im Falle der Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexe. Die Reaktion verläuft nicht sonderlich stereospezifisch, sodass auch bei der Ruthenium-Verbindung wieder alle vier theoretisch möglichen Diastereomere A (19 %), B (5 %), C (8 %) und D (68 %) gebildet werden. Die ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der vier AB-Spinsysteme liegen in dem für Ruthenium-Chelatdiphosphankomplexe erwarteten Bereich [62,63]. Die PH-Kopplungskonstanten können wegen der schlechten Auflösung des protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums nur für die bevorzugt entstehenden Diastereomere A und D bestimmt werden und betragen $^1J_{\text{PH}} = 377 \text{ Hz}$ (A) bzw. $^1J_{\text{PH}} = 405 \text{ Hz}$ (D). Alle ermittelten ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 5.1.1 zusammengefasst.

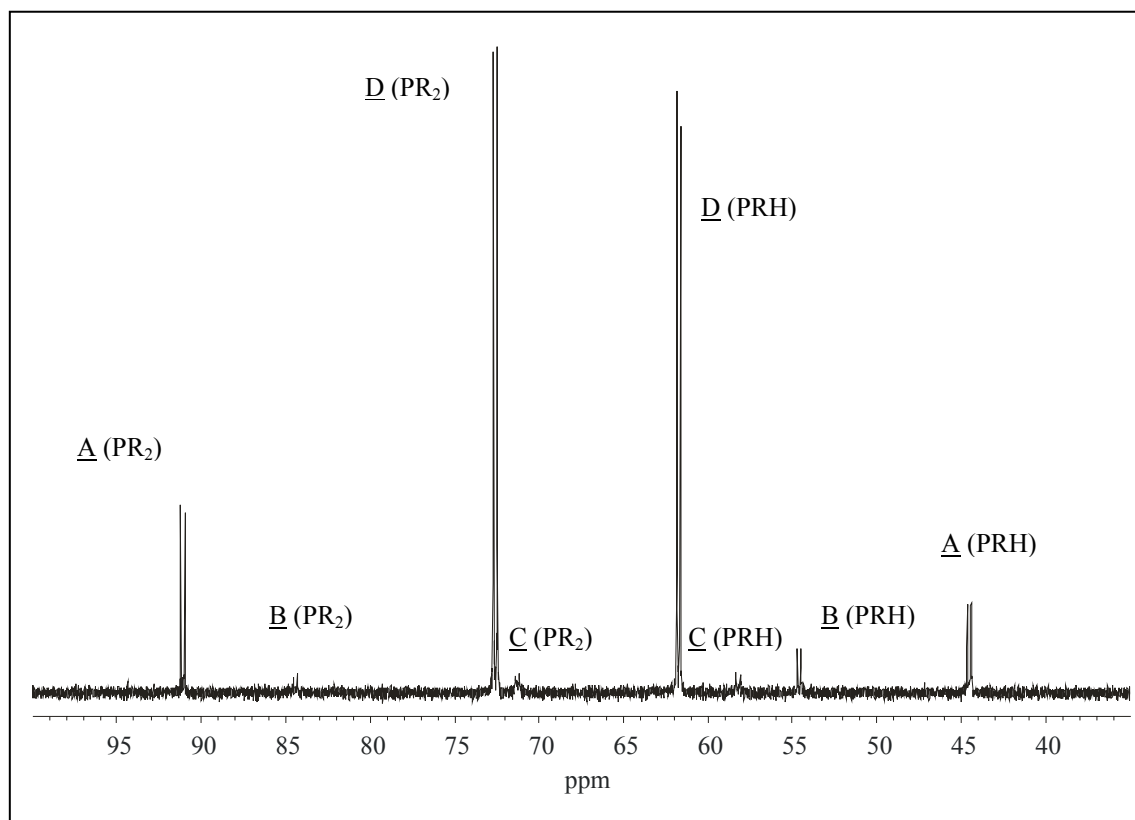


Abbildung 5.1.2: Teile des ^{31}P -NMR-Spektrums von $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

	δ [ppm] für PRH	δ [ppm] für PR₂	%
<u>A</u>	44.5 (d, ² J _{PP} = 38.1 Hz (¹ J _{PH} = 377 Hz))	91.1 (d, ² J _{PP} = 38.1 Hz)	19
<u>B</u>	54.6 (d, ² J _{PP} = 33.8 Hz)	84.4 (d, ² J _{PP} = 33.8 Hz)	5
<u>C</u>	58.2 (d, ² J _{PP} = 37.6 Hz)	71.3 (d, ² J _{PP} = 37.6 Hz)	8
<u>D</u>	61.7 (d, ² J _{PP} = 35.7 Hz (¹ J _{PH} = 405 Hz))	72.6 (d, ² J _{PP} = 35.7 Hz)	68

Tabelle 5.1.1: ³¹P-NMR-Daten von (η⁶-p-ⁱPrC₆H₄Me)RuCl[(+)_δ-LH]}PF₆ in CDCl₃.

Alle Versuche, ein Diastereomer der Rutheniumverbindung anzureichern oder zu isolieren, schlugen fehl. Die ³¹P-NMR-Spektren chromatographierter Produktchargen weisen immer eine Vielzahl neuer, nicht auswertbarer Signale auf, die wahrscheinlich auf Zersetzungs- oder Oxidationsprodukte zurückzuführen sind. Löslichkeitsexperimente führten unabhängig vom verwendeten Solvens stets zu Mischungen mit der ursprünglichen Diastereomerenverteilung. Auch die bei den Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexen so erfolgreichen Kristallisationsansätze lieferten trotz der Vielzahl getesteter Lösungsmittelkombinationen keine Einkristalle von {(η⁶-p-ⁱPrC₆H₄Me)RuCl[(+)_δ-LH]}PF₆, sondern nur ölige Rückstände oder feines, pulveriges Produkt der ursprünglichen Zusammensetzung.

Analog zu den im vorhergehenden Kapitel ausführlich besprochenen Rhodium- und Iridiumverbindungen wurde auch an dem Rutheniumkomplex durch einfache Metathesereaktionen mit NaBPh₄ und NaBF₄ versucht, andere Gegenionen einzuführen. Dies gelang bei Vorversuchen in beiden Fällen problemlos. Die damit erhofften Eigenschaftsänderungen, z. B. ein verbessertes Kristallisationsverhalten, bleiben jedoch aus.

6 RHODIUM- UND IRIDIUM- HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT (+)-NORPHOS – NEUE KRISTALLINE QUASIRACEMATE

Seit der Entdeckung ihrer hervorragenden katalytischen Eigenschaften liegt auf der Entwicklung neuer und der Optimierung bereits bekannter Phosphanliganden ein besonderes Augenmerk. Sie standen und stehen immer noch im Mittelpunkt weit ausgedehnter Forschungsarbeiten. Ein bekannter Vertreter, mit dem große Erfolge in der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Alkene zur Gewinnung von enantiomerenreinen Aminosäure-Vorstufen erzielt wurden, ist der Chelatdiphosphan-Ligand (2,3)-Bis(diphenylphosphanyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en, auch bekannt unter dem geläufigeren Trivialnamen Norphos (Abbildung 6.1) [11,64]. Sehr viele Arbeiten beschäftigen sich

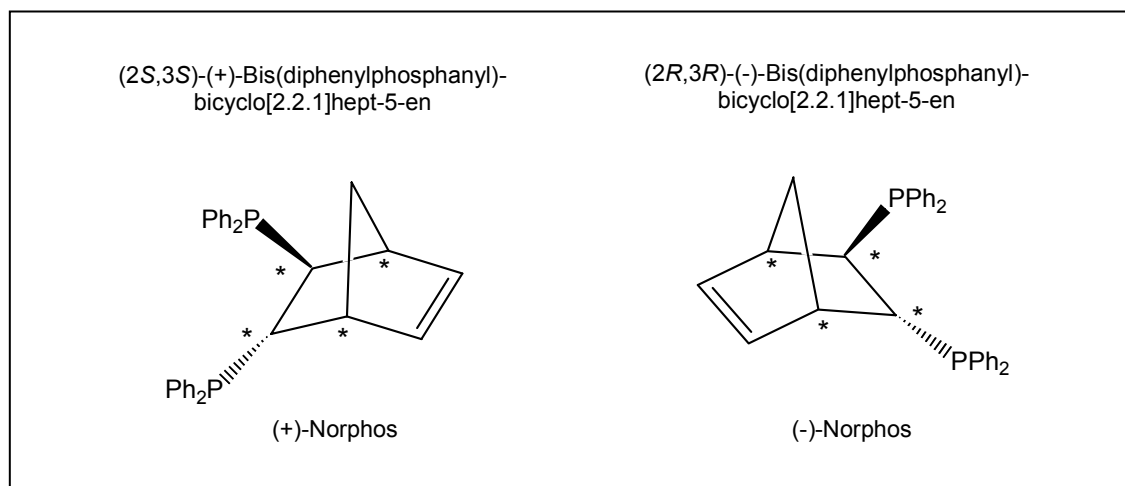


Abbildung 6.1: Die Chelatdiphosphan-Liganden (+)- und (-)-Norphos.

hauptsächlich mit der praktischen Anwendung der Phosphane in der Katalyse, sprich mit der Suche nach neuen Einsatzmöglichkeiten, der Optimierung von bekannten Katalysesystemen und mechanistischen Studien zum besseren Verständnis der ablaufenden Reaktionen.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt in der gezielten Darstellung von metallorganischen Komplexen und ihrer Strukturaufklärung. Ziel war es daher im

Weiteren, neue einkernige, chirale Halbsandwich-Verbindungen aus den im vorhergehenden Teil der Arbeit mit Erfolg verwendeten Cp^*RhCl - und Cp^*IrCl -Fragmenten und dem optisch aktiven Chelatdiphosphan-Liganden (+)-Norphos aufzubauen, diese strukturell zu charakterisieren und Vergleiche zu den in Kapitel 4 dargestellten Komplexen mit $(+)\delta\text{-LH}$ anzustellen [65,66].

6.1 $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$

6.1.1 Synthese

Die Darstellung von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ erfolgt auf ähnliche Weise wie im Falle der Halbsandwich-Verbindungen mit dem Liganden $(+)\delta\text{-LH}$ und ist in Abbildung 6.1.1 schematisch wiedergegeben. Die dimere Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ wird

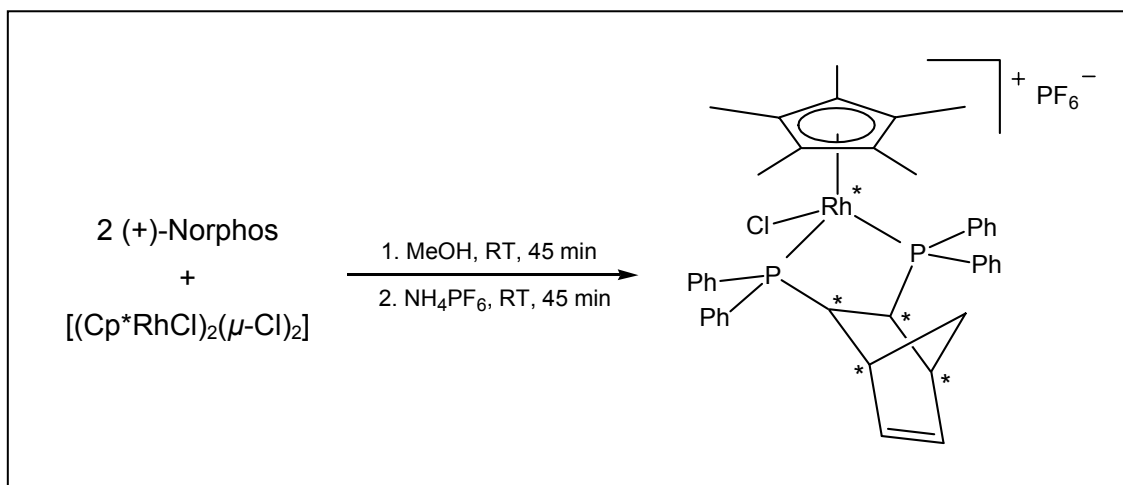


Abbildung 6.1.1: Synthese von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ – 2 mögliche Diastereomere.

in einem Schlenkrohr mit dem Chelatdiphosphan-Liganden (+)-Norphos im molaren Verhältnis von 1:2 vorgelegt und in wenig Methanol gerührt. Dabei ist eine sofortige Farbaufhellung des Reaktionsgemischs von rot nach gelborange zu beobachten. Nach 45 Minuten gibt man zum Austausch des Gegenions im Überschuss festes Metathesereagens NH_4PF_6 zu und rührt 45 Minuten weiter. Anschließend wird

das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und zur Entfernung unlöslicher Bestandteile über Celite filtriert. Nach erneutem Abziehen des Solvens gewinnt man das gelborange Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute.

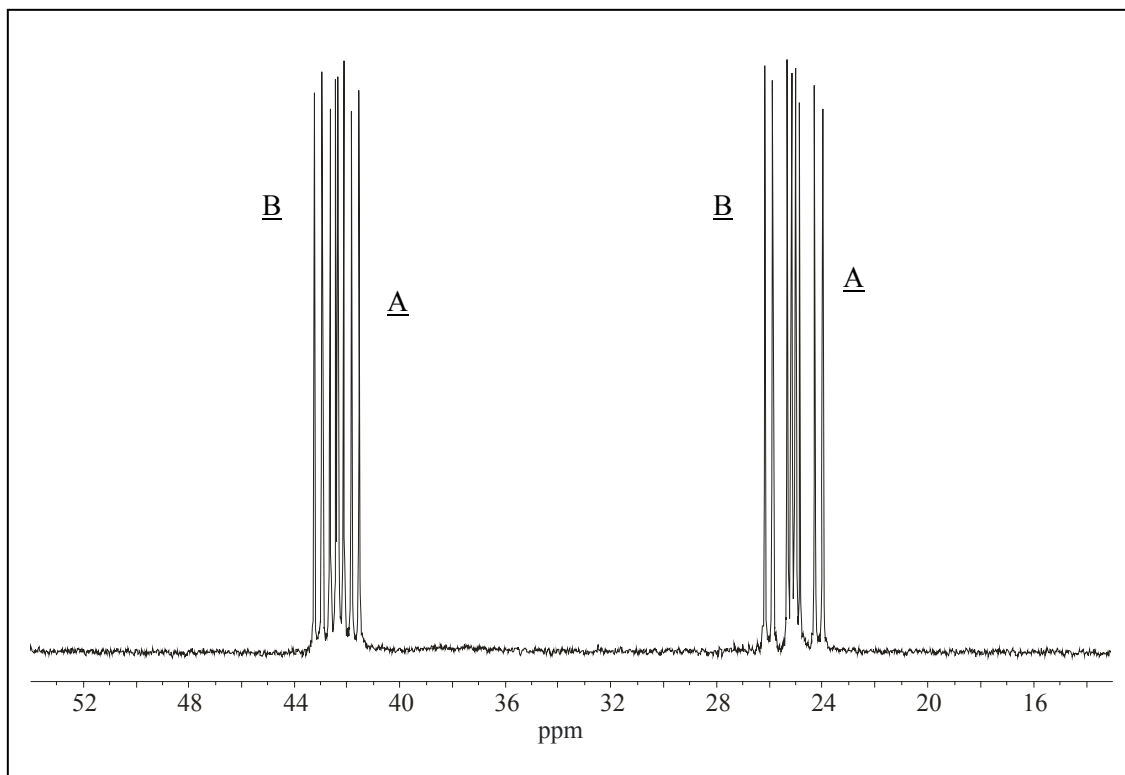


Abbildung 6.1.2: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Durch den Einsatz des diastereomerenreinen Liganden (+)-Norphos sollten, anders als bei $(+)\delta\text{-LH}$, das bei Raumtemperatur in einem dynamischen Gleichgewicht seiner beiden diastereomeren Formen vorliegt, nicht vier sondern nur zwei diastereomere Halbsandwich-Verbindungen mit entgegengesetzter Metallkonfiguration entstehen. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Produkts ist in Abbildung 6.1.2 zu sehen und bestätigt die oben formulierte Annahme. Den zwei Diastereomeren von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ werden im Weiteren die Buchstaben A und B zugewiesen, wobei das mit der niedrigsten chemischen Verschiebung für ein PPh_2 -Signal als Diastereomer A bezeichnet wird. Wie bei den in Kapitel 4 beschriebenen Halbsandwich-Verbindungen zeigt jedes Diastereomer ein typisches ABX-Spin-Kopplungsmuster. Jeweils zwei der insgesamt vier Signale, eines aus der linken und eines aus der rechten Hälfte des ^{31}P -NMR-Spektrums, gehören zu einem Diastereomer. Aufgrund der PP-Kopplung ($^2J_{\text{PP}}$) und PRh-Kopplung ($^1J_{\text{PRh}}$) besteht jedes Signal aus vier Linien, einem Dublett vom Dublett. Die zu einem Diastereomer gehörenden

Signalpaare lassen sich anhand gleicher $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten bestimmen. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale, sind im Vergleich zu denen der Komplexe mit (+) δ -LH um ca. 20 ppm hochfeldverschoben und betragen 24.6 und 42.1 ppm für Diastereomer A und 25.6 und 42.7 ppm für Diastereomer B. Die PP-Kopplungskonstanten ($^2J_{PP} = 50.0$ Hz (A) und $^2J_{PP} = 48.8$ Hz (B)) liegen deutlich über den in Kapitel 4 ermittelten Werten, wohingegen die PRh-Kopplungskonstanten ($^1J_{PRh} = 131.6$ bis 138.9 Hz) sich in dem schon bekannten Bereich befinden. Durch die Integration geeigneter Signale ergibt sich nahezu eine 1:1-Verteilung zwischen den beiden Diastereomeren. Alle ermittelten ^{31}P -NMR-Daten in Tabelle 6.1.1 zusammengefasst. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass eine eindeutige Zuordnung der Peaks der beiden Phosphoratome eines Diastereomers, die sich nur aufgrund ihrer räumlichen Orientierung am Ligandengerüst (exo- und endo-Position) unterscheiden, durch ^{31}P -NMR-Experimente alleine nicht vorgenommen werden kann.

	Chemische Verschiebung δ [ppm]:	%
<u>A</u>	24.6 (dd, $^2J_{PP} = 50.0$ Hz, $^1J_{PRh} = 138.9$ Hz); 42.1 (dd, $^2J_{PP} = 50.0$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.6$ Hz)	49
<u>B</u>	25.6 (dd, $^2J_{PP} = 48.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 138.9$ Hz); 42.7 (dd, $^2J_{PP} = 48.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.6$ Hz)	51

Tabelle 6.1.1: ^{31}P -NMR-Daten von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Die weitere Vorgehensweise liegt auf der Hand. Wie bei den Halbsandwich-Verbindungen mit dem Liganden (+) δ -LH (siehe Kapitel 4) wird nun versucht durch fraktionierte Kristallisation ein Diastereomer von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ zu isolieren. Durch Röntgenstrukturanalyse und sich daran anschließende ^{31}P -NMR-Experimente sollte es dann gelingen, an Signalpaaren im ^{31}P -NMR-Spektrum der ursprünglich erhaltenen Mischung eine diastereomerenspezifische Zuordnung vorzunehmen.

6.1.2 Molekülstruktur von (R_{Rh})- / (S_{Rh})- $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$

Durch langsame Diffusion von n-Hexan in eine Acetonlösung von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ konnten wie bei den Halbsandwich-Verbindungen mit dem Liganden (+) δ -LH (siehe Kapitel 4) gelborange, nadelförmige Einkristalle gewonnen werden. Eine

mit diesen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse brachte ein erstaunliches Ergebnis (Abbildung 6.1.3) zu Tage. Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieunabhängige Diastereomere mit entgegengesetzter Metallkonfiguration. Gut zu erkennen ist

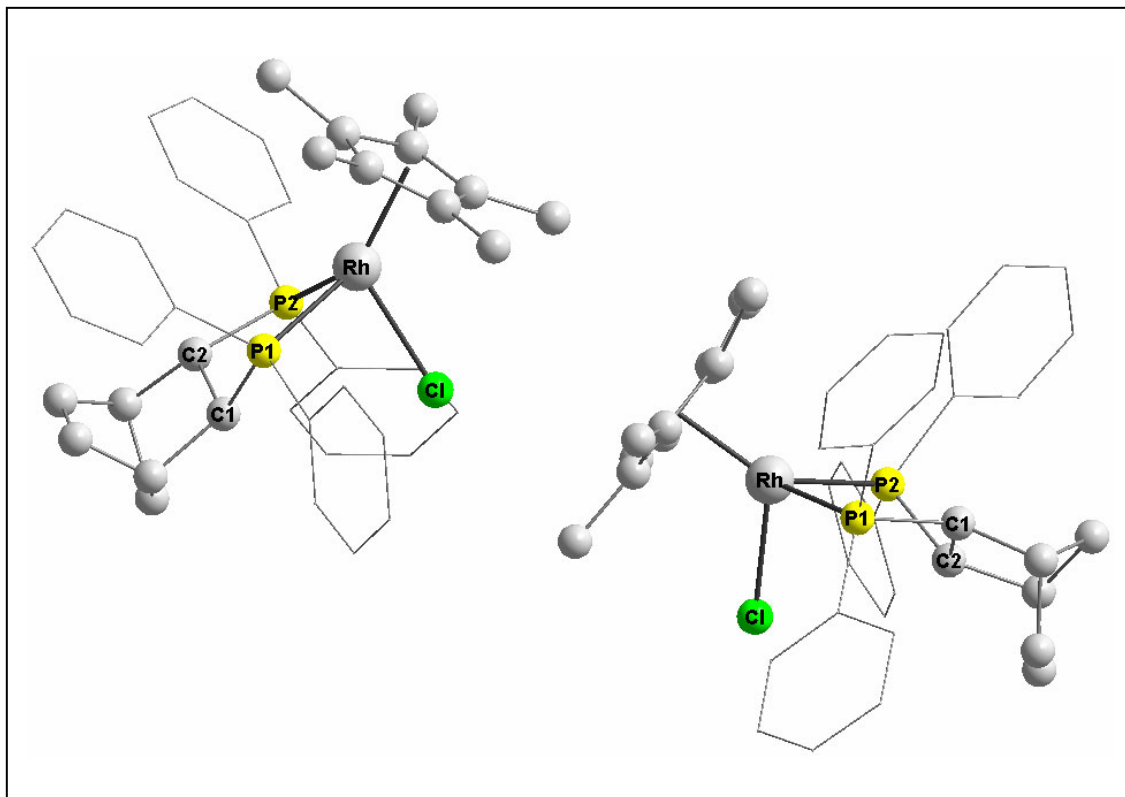


Abbildung 6.1.3: Molekülstruktur von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6^-$ – Darstellung der Kationen ohne Wasserstoffatome.

der diastereomere Charakter an der räumlichen Ausrichtung des Chelatdiphosphan-Liganden (+)-Norphos in den jeweiligen Kationen. Im linken ist die C_2 -Brücke mit Doppelbindung vom Halogen weggerichtet und die C_1 -Brücke zum Halogen hingewandt, während im rechten Kation sich die Verhältnisse genau umkehren.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Metallzentrums ist bei den Komplexen mit $(+)\delta$ -LH (siehe Kapitel 4) aufgrund der unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen des Liganden nach Unterregel 1 (die höhere Ordnungszahl von Atomen hat vor der niedrigeren Vorrang) der Sequenzregeln von Cahn, Ingold und Prelog einfach durchzuführen [38]. Im Falle der Halbsandwich-Verbindungen mit (+)-Norphos gestaltet sich die Ermittlung der Konfiguration am Metallzentrum nicht ganz so trivial, da sich die beiden Phosphoratome des Liganden nach Unterregel 1 und Unterregel 2 (die höhere Massenzahl von Atomen hat vor der niedrigeren Vorrang), die sich auf materielle Unterschiede beziehen, nicht in eine Prioritätenreihenfolge einordnen lassen. Die Besonderheit, welche die beiden Phosphoratome dennoch in eine

Prioritätenreihenfolge einzuordnen erlaubt, liegt in der Geometrie des Liganden (+)-Norphos. Die absolute Konfiguration kann nach Unterregel 3 (seqcis hat vor seqtrans Vorrang), die sich im Gegensatz zu den Unterregeln 1 und 2 auf stereochemische Unterschiede bezieht, dennoch angegeben werden. Die Begriffe seqcis und seqtrans wurden zur Ermittlung der geometrischen Beziehungen eingeführt und entsprechen nicht immer den teilweise traditionellen und nicht auf eindeutigen Regeln basierenden Begriffen cis und trans in der geometrischen Isomerie. Als Definition schreiben Cahn, Ingold und Prelog: „*Seqcis und seqtrans. Ein Atompaar wird als seqcis bzw. seqtrans bezeichnet je nachdem, ob der nach den Sequenzregeln ranghöchste Ligand an jedem der Atome des Paares cis oder trans zu dem anderen derartigen Liganden angeordnet ist.*“ Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes soll Abbildung 6.1.4 dienen. Es wird darauf hingewiesen, dass die Nummerierung der Kohlenstoffatome in (+)-Norphos C1, C2, C3, usw. nicht den in den Röntgenstrukturanalysen verwendeten Bezeichnungen entspricht.

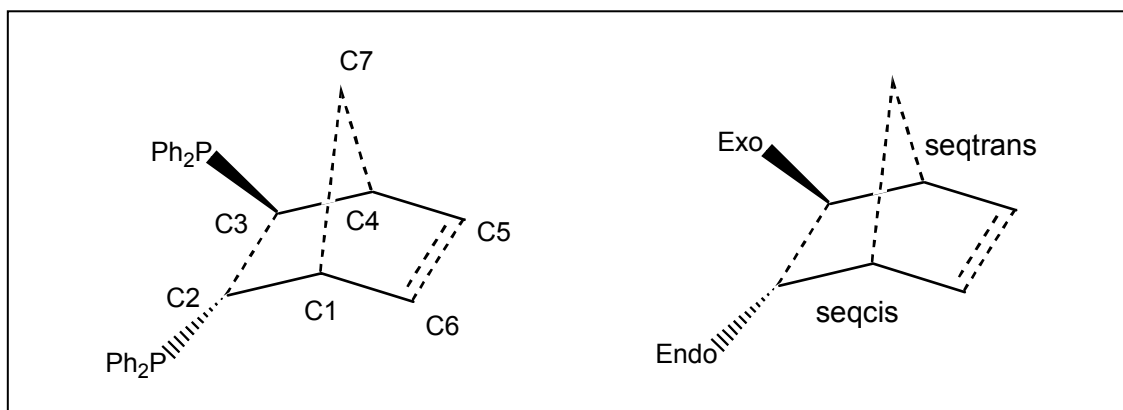
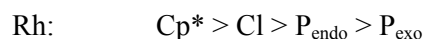


Abbildung 6.1.4: Anwendung von Unterregel 3 der Sequenzregeln auf (+)-Norphos.

Die für die Bestimmung der absoluten Konfiguration entscheidenden Atompaare sind nach obiger Definition C2–C1 bzw. C3–C4. Der nach den Sequenzregeln ranghöchste Ligand an C3 ist der exo-ständige Phosphor, an C4 das Kohlenstoffatom C5, an C3 der endo-ständige Phosphor und an C1 das Kohlenstoffatom C6. Daraus folgt, dass das Atompaar C3–C4 nach Unterregel 3 als seqtrans und C2–C1 als seqcis bezeichnet werden kann. Die Prioritätenreihenfolge der Substituenten am Metallkern der Halbsandwich-Verbindung {Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ ergibt sich dadurch wie folgt.



Demnach ist in Abbildung 6.1.3 das zentrale Rhodium des linken Kations (*R*)- und das des rechten (*S*)-konfiguriert (Abbildung 6.1.5 und 6.1.7).

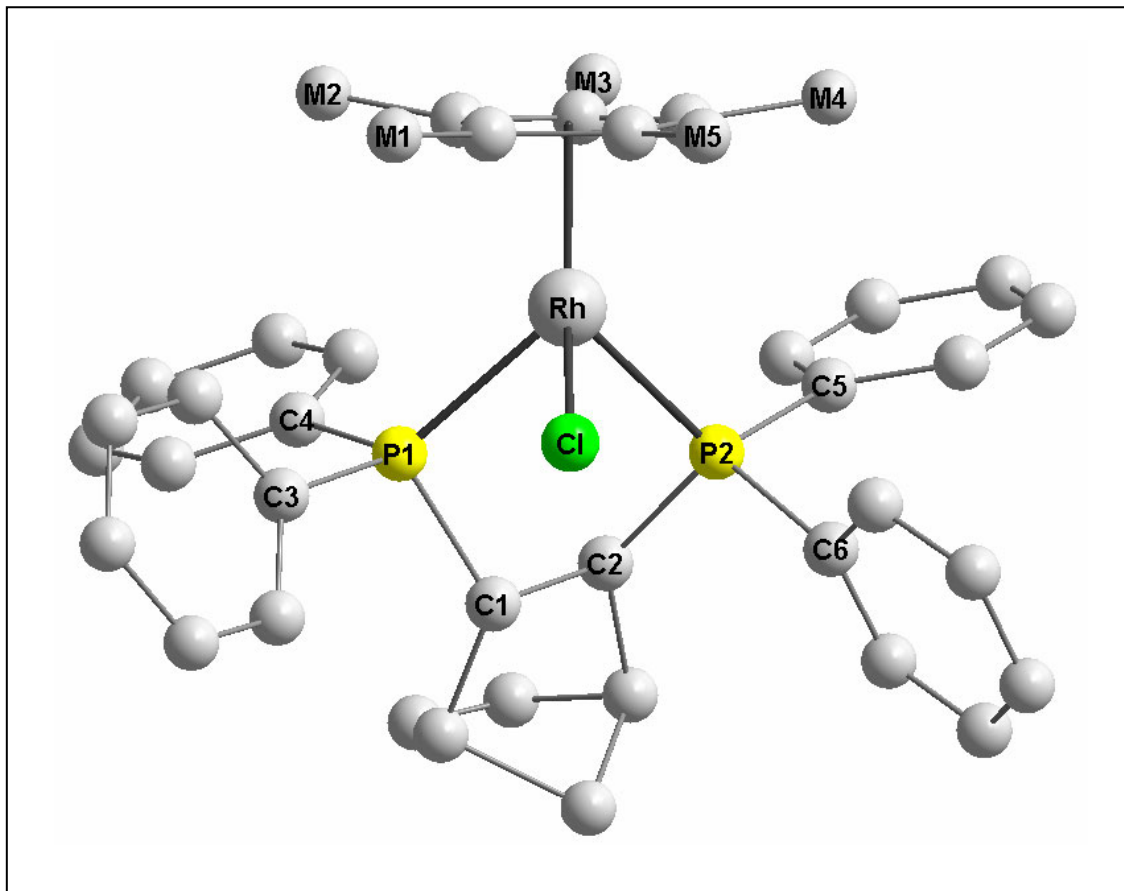


Abbildung 6.1.5: Molekülstruktur von $(R_{Rh})\text{-}\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

Zur Beschreibung der Strukturen werden folgende Übereinkünfte getroffen. Der ranghöhere, endo-ständige Phosphor wird mit P1, der rangniedrigere, exo-ständige mit P2 und die jeweils daran gebundenen Kohlenstoffatome des Liganden mit C1 bzw. C2 bezeichnet. Die Phenylringe koordinieren über C3 und C4 an P1 und über C5 und C6 an P2, wobei C3 und C6 immer in Richtung der C₁-Brücke und C5 und C4 immer zu der C₂-Brücke mit Doppelbindung des Ligandengerüsts orientiert sind. Die Nummerierung der Methylgruppen erfolgt analog Kapitel 4. Es wird darauf hingewiesen, dass im Folgenden die Struktur von $(R_{Rh})\text{-}\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ beschrieben wird. Die in eckigen Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf das (*S*_{Rh})-konfigurierte Diastereomer.

Der Cyclopentadienylring ist nahezu planar. Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.209 [2.198] und 2.253 [2.248] Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.437 [1.436] Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weg-

gerichtet. Die Abweichungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 3.12 [3.36] und 10.37 [10.06] °. Die den raumerfüllenden Phenylringen des Liganden zugewandten Methylgruppen M2 (7.48 [7.29] °), M3 (10.37 [10.06] °) und M4 (7.48 [7.66] °) sind stärker ausgelenkt als die dem Halogen zugewandten Methylgruppen M1 (3.12 [3.36] °) und M5 (4.41 [5.37] °). Der Mittelpunkt des Cp*-Liganden ist 1.861 [1.858] Å vom Metallzentrum entfernt. Die Bindungslängen zum zentralen Rhodium betragen für Chlor 2.395 [2.407], für P1 2.350 [2.364] und für P2 2.374 [2.351] Å. Der Chelatring liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -35.91 [-34.65] ° in δ -helikaler Konformation vor.

Vergleicht man die Diederwinkel der Chelatringe beider Diastereomere von {Cp*Rh-Cl[(+)-Norphos]}PF₆ mit denen der Halbsandwich-Verbindungen mit (+) δ -LH (ca. 5 °) aus Kapitel 4 stellt man große Differenzen fest. Diese erklären sich durch die unter-

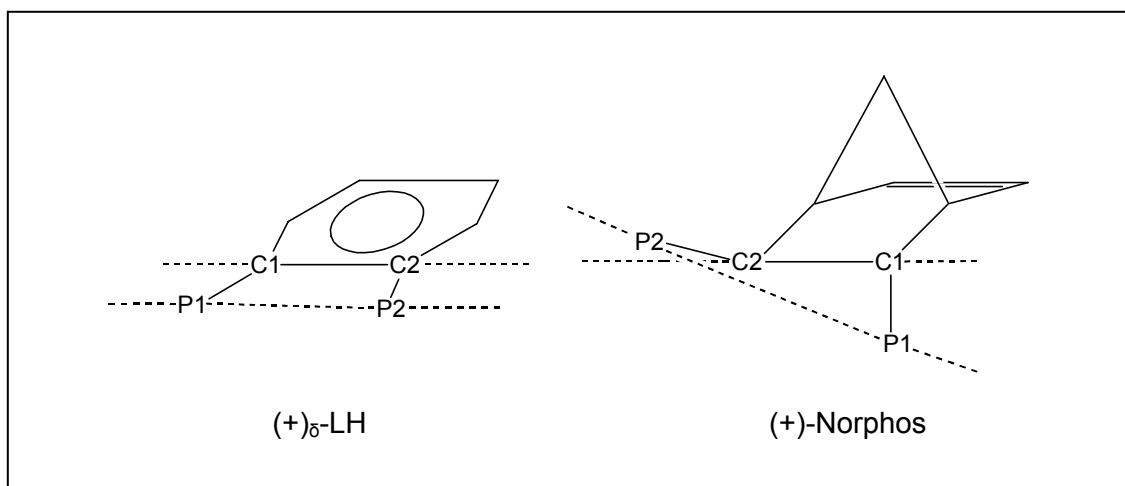


Abbildung 6.1.6: Schematische Darstellung der unterschiedlich starken Verdrillung der Chelatringe in Halbsandwich-Verbindungen mit (+) δ -LH und (+)-Norphos.

schiedlichen geometrischen Verhältnisse an den beiden Chelatliganden. In (+) δ -LH befinden sich die koordinierenden Phosphoratome an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen und liegen dadurch in der Ebene des Benzolrings. In (+)-Norphos befinden sich die Phosphoratome an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen des Norbornengerüsts, eines in axialer und eines in äquatorialer Position. Dieser Sachverhalt führt bei Koordination an ein Metall zu deutlich verdrillten Chelatringen und ist in Abbildung 6.1.6 schematisch dargestellt.

Die in Kapitel 4 aufgeführten Erklärungen zu den jeweiligen Auslenkungen der einzelnen Methylgruppen können prinzipiell auf die Halbsandwich-Verbindungen mit (+)-Norphos übertragen werden. Da die Phenylringe sterisch anspruchsloser einzustufen

sind als die Phenylideltacyclanyl-Reste an (+)_δ-LH fallen die Abweichungen aus der Ringebene des π-Liganden in {Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ im Schnitt etwas geringer aus. Die Metall-Phosphor-Bindungslängen sind in den (+)-Norphos-Komplexen auf-

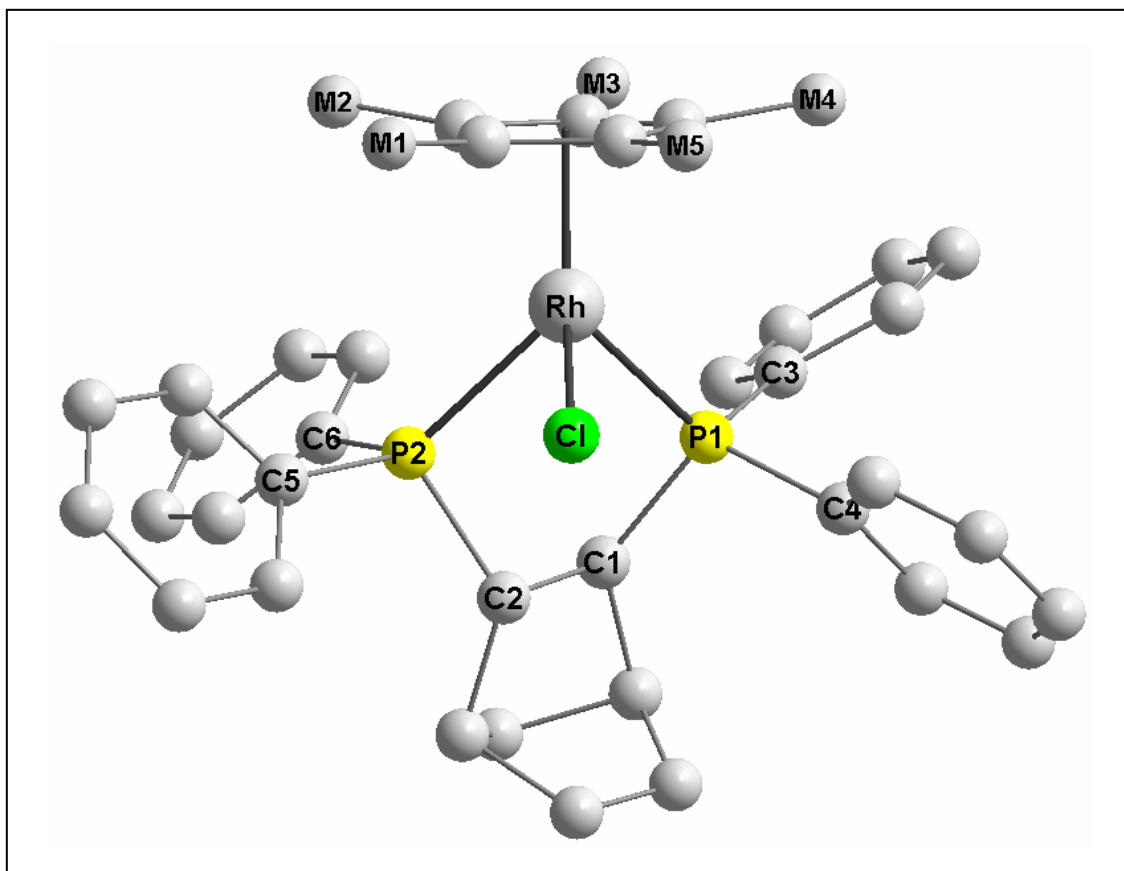


Abbildung 6.1.7: Molekülstruktur von (*S*_{Rh})-{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

grund der gleichen Substitutionsmuster an P1 und P2, anders als in Kapitel 4, nahezu identisch. Auffallend sind die in beiden Diastereomeren von {Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ ungleich großen Bindungswinkel P2–Rh–Cl und P1–Rh–Cl am zentralen Metall, da nach strukturellen Überlegungen, die für Halbsandwich-Verbindungen des Typs {Cp*MX[(+)_δ-LH]}Y angestellt wurden, nahezu gleiche Werte zu erwarten sind. Dies steht in keinem Fall im Widerspruch zu Kapitel 4, sondern ist als strukturelle Gegebenheit von {Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ hinzunehmen. Ähnlich wie bei den Halbsandwich-Verbindungen mit (+)_δ-LH bewegen sich die Bindungswinkel an den tetraedrisch koordinierten Phosphoratomen tendenziell näher am theoretischen Tetraederwinkel (109.5 °) als die am Metallkern. Aufgrund der pseudotetraedrischen Umgebung, die eigentlich einer oktaedrischen Koordination entspricht, liegen die am Rhodium vorherrschenden Bindungswinkel näher am Oktaederwinkel (90 °).

Die aus den Röntgenstrukturdaten ermittelten Bindungsparameter in (R_{Rh})- und (S_{Rh})- $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ zeigen nahezu keine Abweichungen voneinander und sind in Tabelle 6.1.2 zusammengefasst.

(R_{Rh})- $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$:

a) Bindungslängen [Å]:

Rh – P1	2.350(6)
Rh – P2	2.374(2)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.861(1)
Rh – Cl	2.395(1)

b) Bindungswinkel an Rh [°]:

P1 – Rh – P2	86.85(4)
P2 – Rh – Cl	90.89(4)
Cl – Rh – P1	82.89(4)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	107.09(20)
C3 – P1 – C4	104.49(20)
C4 – P1 – C1	106.59(21)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P2 – C5	105.04(21)
C5 – P2 – C6	100.92(20)
C6 – P2 – C2	109.44(19)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1	-35.91(24)
-------------------	------------

(S_{Rh})- $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$:

a) Bindungslängen [Å]:

Rh – P1	2.364(3)
Rh – P2	2.351(1)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.858(0)
Rh – Cl	2.407(0)

b) Bindungswinkel an Rh [°]:

P1 – Rh – P2	85.32(3)
P2 – Rh – Cl	81.52(4)
Cl – Rh – P1	94.64(4)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	103.16(0)
C3 – P1 – C4	101.7(2))
C4 – P1 – C1	109.39(17)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P _{exo} – C5	109.64(17)
C5 – P _{exo} – C6	102.88(20)
C6 – P _{exo} – C2	104.99(18)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1 -34.65(20)

Tabelle 6.1.2: Bindungslängen und -winkel von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$.

Durch die Kokristallisation der beiden Diastereomere von $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ im Kristallgitter ist es anders als im Falle der Halbsandwich-Verbindungen mit $(+)\delta\text{-LH}$ nicht möglich, durch einfache ^{31}P -NMR-Experimente eine diastereomerenspezifische Zuordnung der Signale für (R_{Rh}) - oder (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ im ^{31}P -NMR-Spektrum der ursprünglichen Mischung (Abbildung 6.1.2) vorzunehmen. Darüber hinaus bleibt das in Kapitel 6.1.2 angesprochene Problem der exakten Zuweisung der Peaks eines Diastereomers (exo-ständiger oder endo-ständiger Phosphor) weiterhin ungelöst. Vergleichbar problematisch gestaltet sich die diastereomeren- oder protonenspezifische Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nach Methoden und Experimenten gesucht, die diese Zusammenhänge klären sollten. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass dies durch eine Aneinanderreihung von verschiedenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen

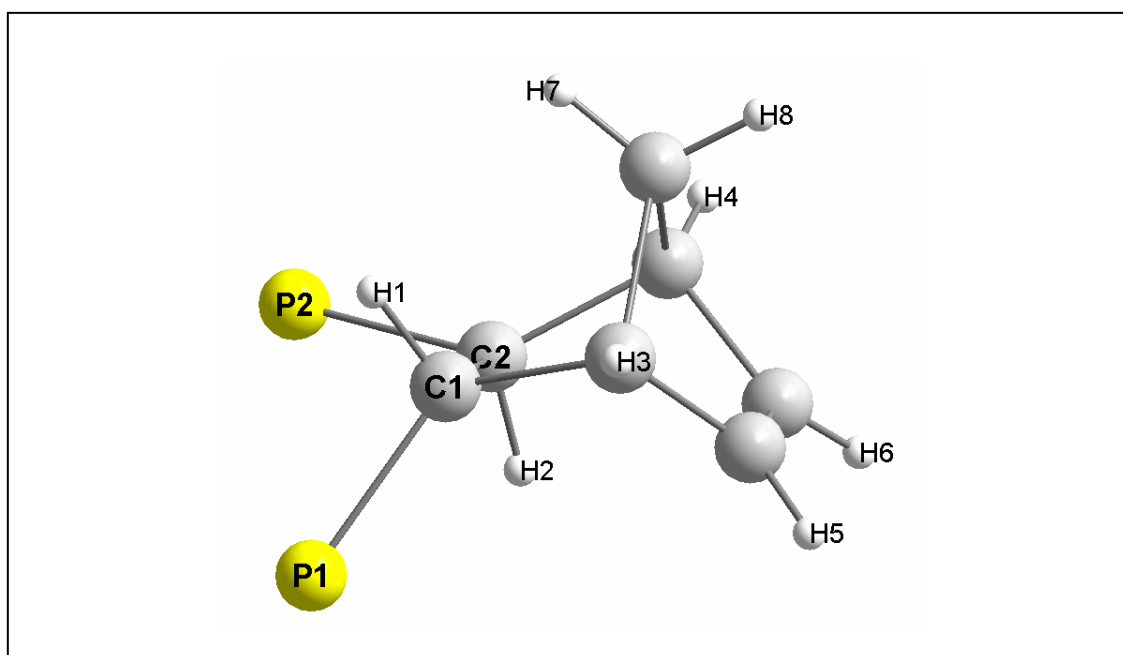


Abbildung 6.1.8: Nummerierung der Protonen in $(+)\text{-Norphos}$.

und durch eine Verknüpfung der daraus erhaltenen Ergebnisse mit literaturbekannten NMR-Daten von Halbsandwich-Verbindungen mit Norphos und den Röntgenstrukturdaten möglich ist.

Zunächst wurde mit den erhaltenen Kristallen ein ^1H -COSY-NMR-Experiment durchgeführt. Dies brachte sowohl über die diastereomerenspezifische Zugehörigkeit der ^1H -NMR-Signale des Liganden (+)-Norphos (Abbildung 6.1.8) als auch über Bindungen miteinander koppelter Protonen innerhalb eines Diastereomers Aufschluss, z.B. von H3 (H4) mit H5 (H6), wobei eine Unterscheidung zwischen H3 und H4 noch nicht möglich war.

Aufgrund der aus den Röntgenstrukturdaten ermittelten Abstände sollten Kern-Overhauser-Effekte (NOE) beobachtbar sein, die eine Zuordnung der ^1H -NMR-Signale erlauben. Ein ^1H -ROESY-NMR-Experiment bestätigt diese Vermutung. In beiden Diastereomeren von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ sind H1 und H7 ca. 2.2 Å voneinander entfernt. Für diese Protonen treten Wechselwirkungen durch den Raum auf, die für H1 und H8, deren Abstand in beiden Diastereomeren ca. 3.3 Å beträgt, nicht zu beobachten sind. Von H1 (H2) ausgehend kann auf H3 (H4) bzw. H5 (H6) geschlossen werden. Die Ergebnisse der 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, ROESY), kombiniert mit den Röntgenstrukturdaten, liefern daher eine exakte protonen- und diastereomerenspezifische Zuordnung der ^1H -NMR-Signale des Ligandengerüsts, ohne diese jedoch mit der absoluten Metallkonfiguration des jeweiligen Diastereomers verknüpfen zu können.

In der Literatur sind an den isolierten Diastereomeren einer vergleichbaren Halbsandwich-Verbindung $\text{CpRu}[(-)\text{-Norphos}]\text{I}$ die in Abhängigkeit von der Konfiguration am Metall auftretenden Änderungen der chemischen Verschiebungen der entsprechenden ^1H -NMR-Signale des Liganden beim Übergang von freiem zu komplexgebundenem (-)-Norphos erklärt und beschrieben [67]. Diese Ergebnisse können durch Analogieschlüsse auf die Diastereomere von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ übertragen werden. Unter besonderer Berücksichtigung des Austausches der Liganden, (-)-Norphos gegen (+)-Norphos und I gegen Cl, und der damit verbundenen doppelten formalen Konfigurationsumkehr, ist es möglich, den zu einem Diastereomer gehörenden Signalen im ^1H -NMR-Spektrum des Kokristallisats die entsprechende Metallkonfiguration zuzuordnen.

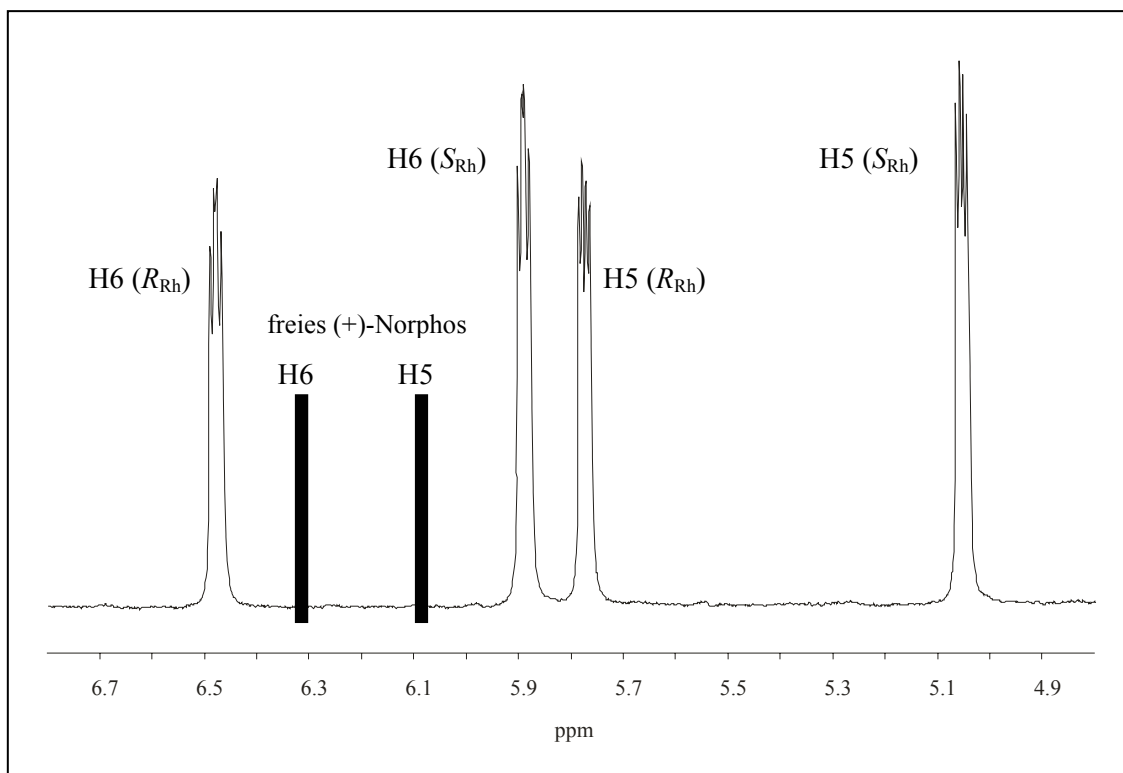


Abbildung 6.1.9: Olefinsignale von $\{Cp^*RhCl[(+)-Norphos]PF_6$ im Vergleich zu ungebundenem (+)-Norphos in $CDCl_3$.

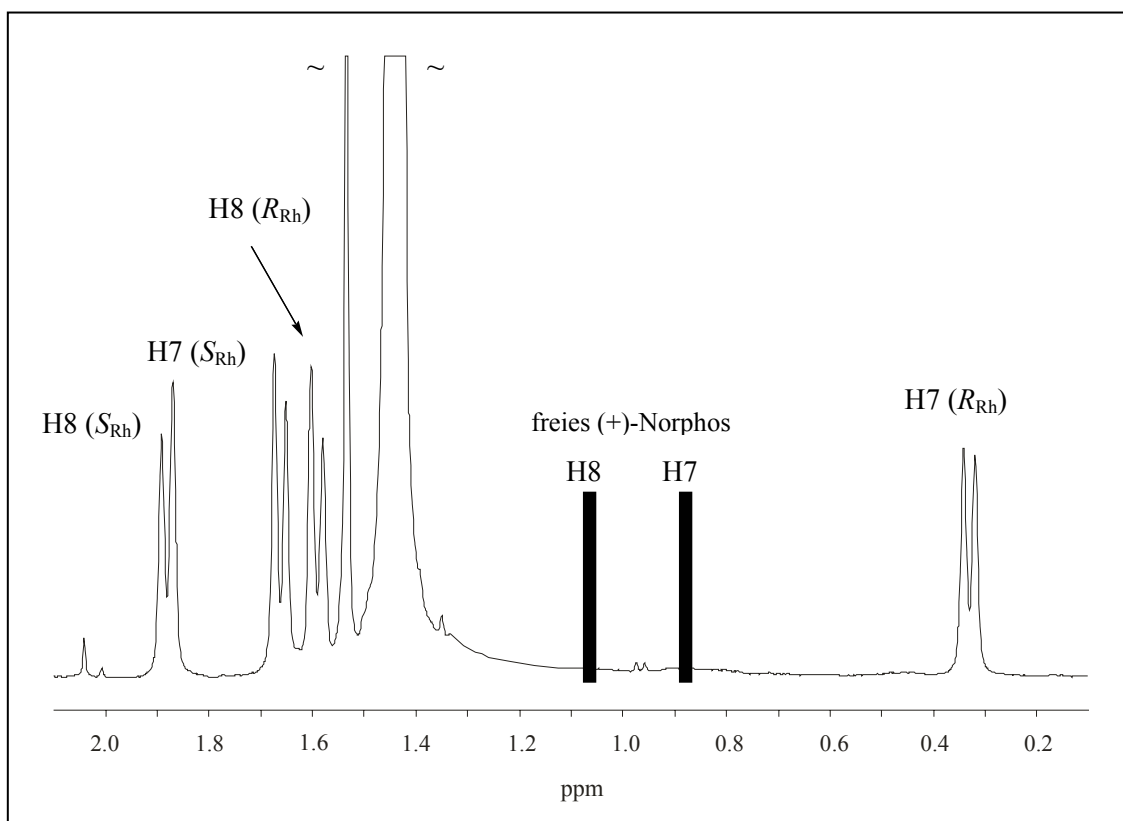


Abbildung 6.1.10: Methylen-signale von $\{Cp^*RhCl[(+)-Norphos]PF_6$ im Vergleich zu ungebundenem (+)-Norphos in $CDCl_3$.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten für die olefinischen Protonen (H5, H6) und die Methylenprotonen (H7, H8) der beiden Diastereomere von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ charakteristische Signalverschiebungen im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des freien, ungebundenen Liganden auf. Die zwei Olefinsignale des (S_{Rh})-Diastereomers erfahren im Vergleich zu denen des freien Liganden beide eine Hochfeldverschiebung. Im Unterschied dazu wird ein Olefinsignal des (R_{Rh})-Diastereomers hochfeld- und das andere tieffeldverschoben (Abbildung 6.1.9). Dieses Phänomen ist auf den Anisotropieeffekt, verursacht durch die beiden in Richtung des Halogens orientierten Phenylringe (Abbildung 6.1.5 und 6.1.7) zurückzuführen. Die Signale der Methylenprotonen des (S_{Rh})-Diastereomers verhalten sich genau umgekehrt und werden beide tieffeldverschoben, während für das (R_{Rh})-Diastereomer wieder eine Hochfeld- und eine Tieffeldverschiebung der Signale zu beobachten ist (Abbildung 6.1.10). Die Zuordnung aller Protonen am Ligandengerüst im ^1H -NMR-Spektrum bildet im Folgenden die Grundlage zur Identifizierung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Mit Hilfe einer ^1H - ^{31}P -NMR-Korrelation wurde gezielt nach Phosphor-Wasserstoff-Wechselwirkungen der Phosphoratome mit H1 und H2 gesucht, um so eine diastereomerenspezifische Unterscheidung zwischen P1 und P2 vornehmen zu können. In Abbildung 6.1.11 ist deutlich eine Korrelation zwischen H1 des (S_{Rh})-konfigurierten Diastereomers und dem ^{31}P -NMR-Signal bei 25.6 ppm zu erkennen. Unter Berücksichtigung, dass PH-Kopplungskonstanten in der Reihenfolge $^1J_{\text{PH}} > ^3J_{\text{PH}} > ^2J_{\text{PH}} > ^4J_{\text{PH}}$ abnehmen [68] muss dieses Signal dem exo-ständigen Phosphor P2 in (S_{Rh})- $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ entsprechen, der darüber hinaus, ebenfalls über drei Bindungen, mit H4 koppelt. Das ^{31}P -NMR-Signal bei 24.6 ppm korreliert mit H2 des (R_{Rh})-konfigurierten Diastereomers und entspricht demzufolge dem endo-ständigen Phosphor P1 von (R_{Rh})- $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$. Eine Korrelation zwischen P1 (R_{Rh}) und H3 (R_{Rh}) ist nicht zu erkennen. Dies ist nicht, wie zunächst zu vermuten wäre, als Widerspruch, sondern vielmehr als Bestätigung der Ergebnisse zu werten. $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten zeigen nach Erkenntnissen, die auf theoretischen Studien von Karplus et al. basieren, eine starke Diederwinkelabhängigkeit, die durch Abbildung 6.1.12 veranschaulicht wird [69,70]. Vergleicht man die Diederwinkel H4–C–C–P2 (34.93 °) in (S_{Rh})- und H3–C–C–P1 (62.75 °) in (R_{Rh})- $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$, so zeigt sich, dass die Wechselwirkung zwischen H3 und P1 für das (R_{Rh})-konfigurierte Diastereomer deutlich kleiner sein muss als zwischen H4 und P2 für das (S_{Rh})-konfigurierte Diastereomer und somit in der ^1H - ^{31}P -Korrelation, unter den gewählten

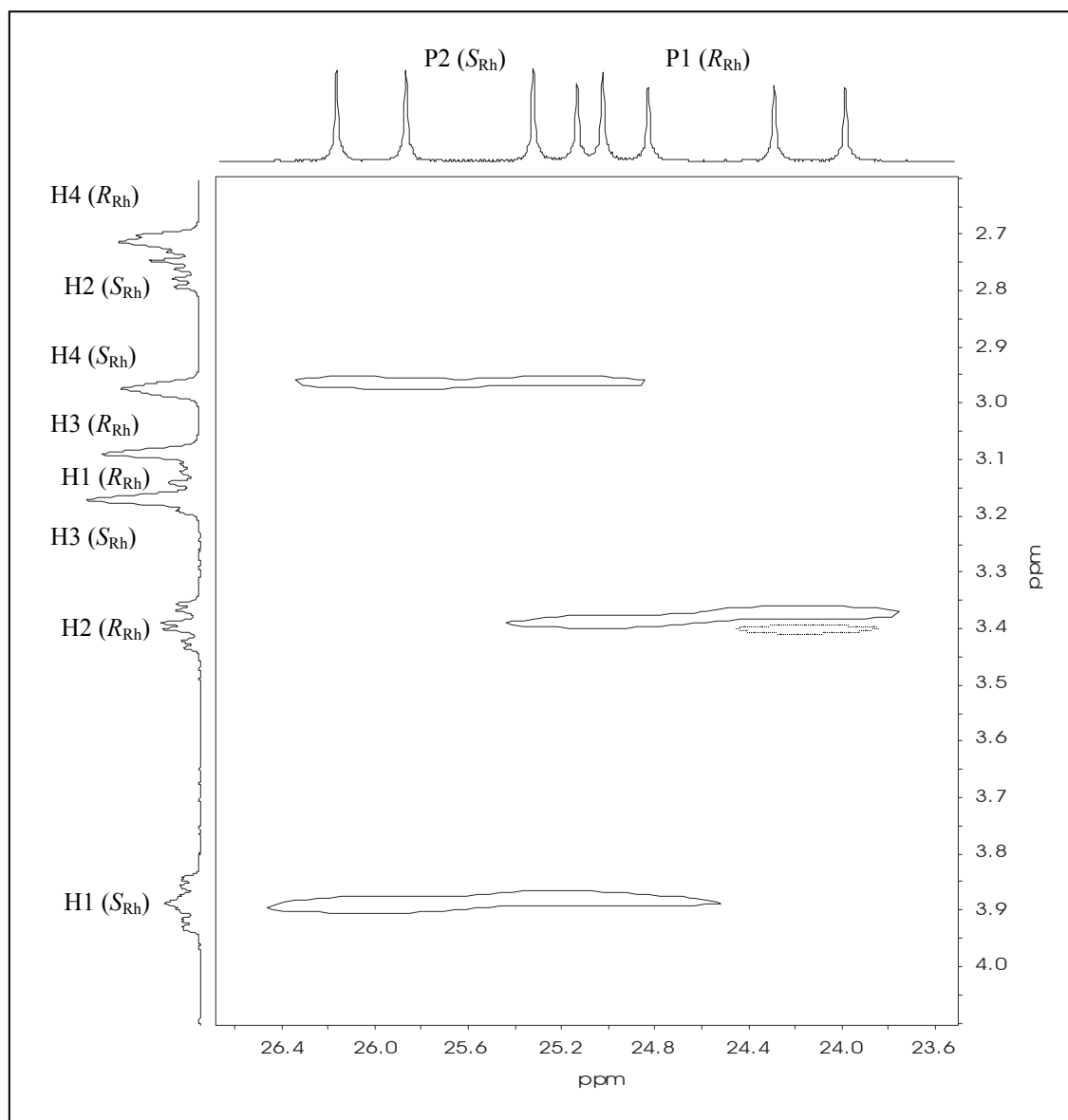


Abbildung 6.1.11: ^1H - ^{31}P -NMR-Korrelation von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

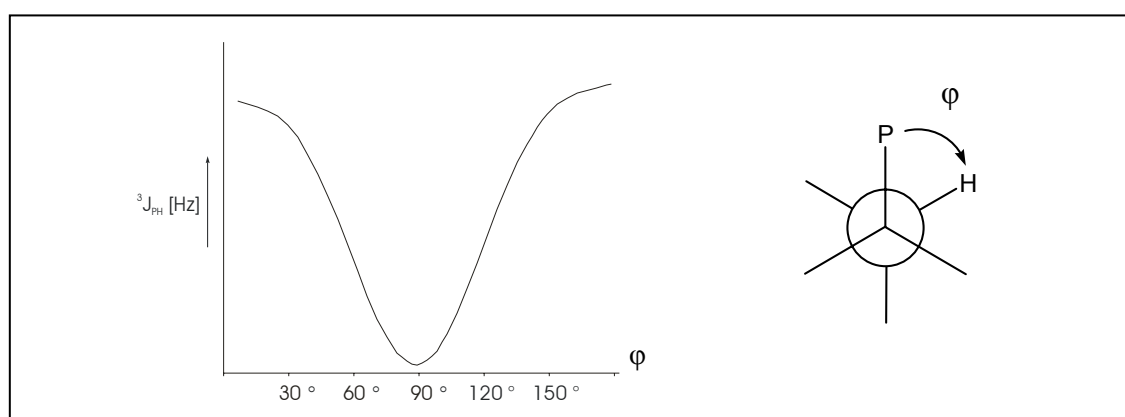


Abbildung 6.1.12: Winkelabhängigkeit der $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten.

Bedingungen, nicht zu beobachten ist. Die beiden ^{31}P -NMR-Signale bei höheren ppm-Werten können auf analoge Weise zugeordnet werden (Abbildung 6.1.13). Das Signal bei 42.6 ppm entspricht dem exo-ständigen Phosphor P2 in (R_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ und das Signal bei 42.0 ppm dem endo-ständigen Phosphor P1 in (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$. Aufgrund der unterschiedlich großen Diederwinkel H3–C–C–P1 (56.39 °) und H4–C–C–P2 (31.20 °) im (S_{Rh}) - bzw. (R_{Rh}) -konfigurierten Diastereomer ist nur für P2 eine weitere Wechselwirkung zu mit H4 zu erkennen.

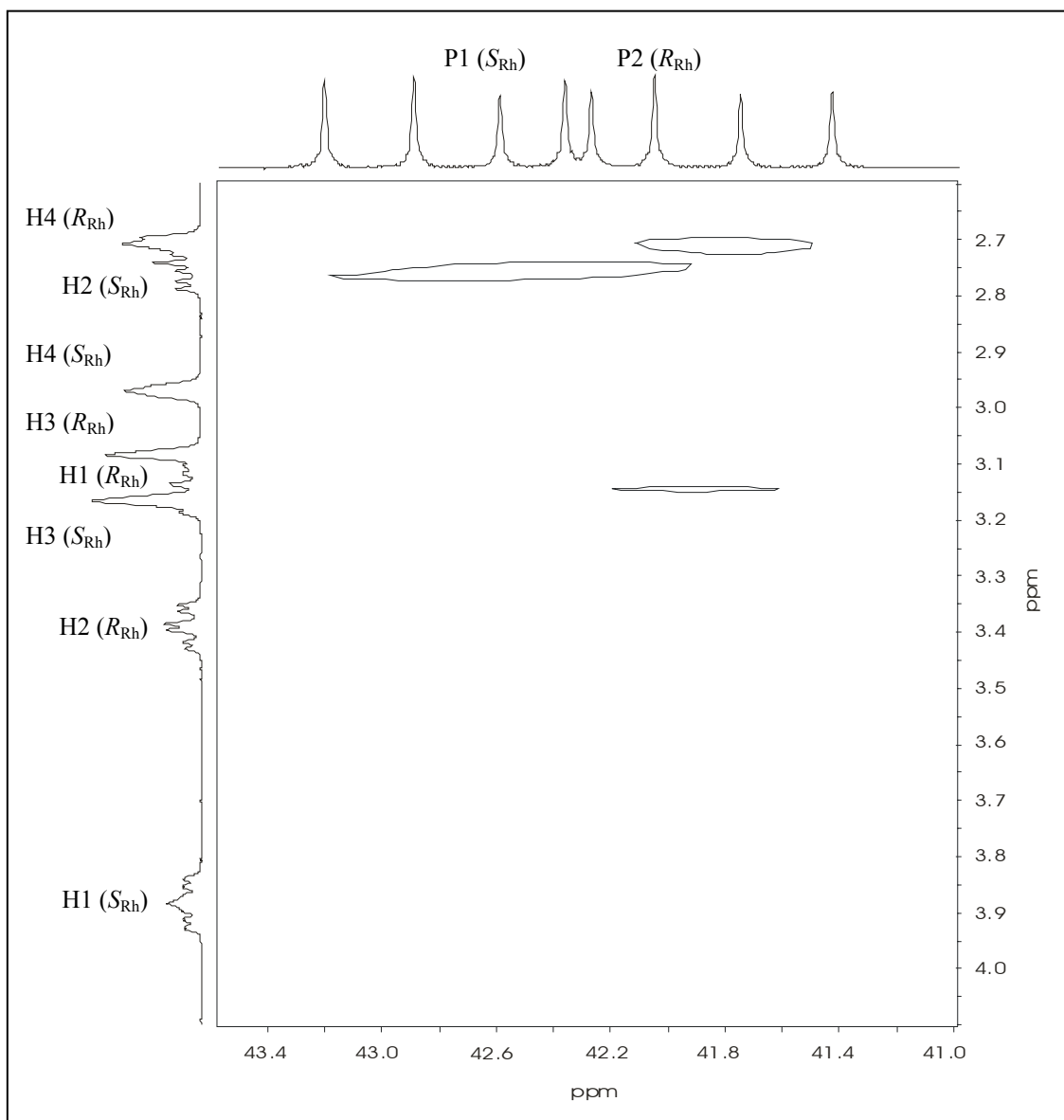


Abbildung 6.1.13: ^1H - ^{31}P -NMR-Korrelation von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ mit einer exakten Zuordnung der Signale ist in Abbildung 6.1.14 zu sehen. Obwohl die Röntgenstrukturanalyse eindeutig eine Kokristallisation beider Diastereomere im Kristall belegt,

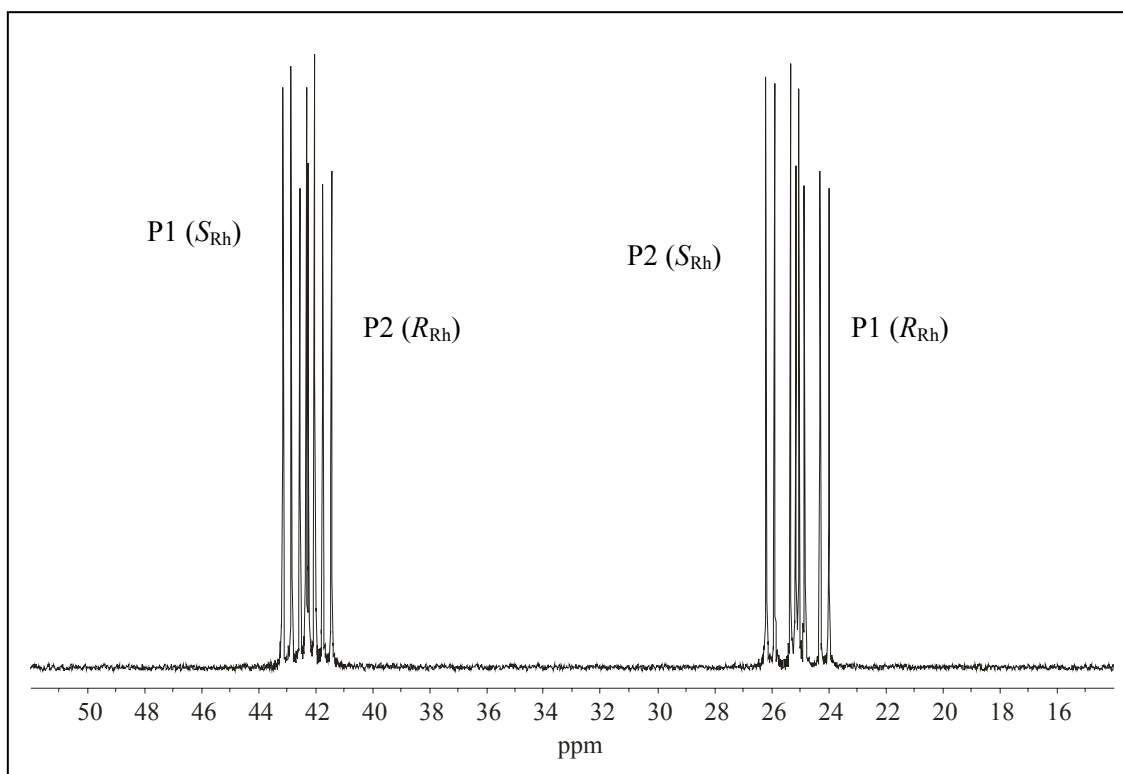


Abbildung 6.1.14: ^{31}P -NMR-Spektrum von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

verhalten sich die Integrale ihrer ^{31}P -NMR-Signale nicht genau 1:1. Diese Abweichung kann durch Einschleppen von röntgenamorphem $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in die NMR-Probenlösung erklärt werden. In Tabelle 6.1.3 sind die ^{31}P -NMR-Daten von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ zusammengefasst.

Chemische Verschiebung δ :		%
(R_{Rh}) :	24.6 ppm (dd, $^2J_{PP} = 50.0$ Hz, $^1J_{PRh} = 138.9$ Hz (P1))	46
	42.0 ppm (dd, $^2J_{PP} = 50.0$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.6$ Hz (P2))	
(S_{Rh}) :	25.6 ppm (dd, $^2J_{PP} = 48.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 138.9$ Hz (P2))	54
	42.6 ppm (dd, $^2J_{PP} = 48.8$ Hz, $^1J_{PRh} = 131.6$ Hz (P1))	

Tabelle 6.1.3: ^{31}P -NMR-Daten von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Im Falle der Halbsandwich-Verbindung mit (+)-Norphos konnte durch Kristallisation im Gegensatz zu den Versuchen mit dem Diphosphanliganden $(+)\delta\text{-LH}$ kein Diastereomer rein isoliert werden. Vielmehr liegt bei $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ und $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ (siehe nächstes Kapitel 6.2) der seltene Fall eines Quasiracemats, bei dem sich zueinander diastereomer verhaltende Verbindungen im selben

Kristallgitter anordnen, vor. Seit Sheldrick und Heeb erstmal 1990 von einer Kokristallisation diastereomerer Benzol-Ruthenium-Komplexe [71] mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie berichtet haben, sind in der Literatur weitere dieser nicht sehr häufig vorkommenden Beispiele für Quasiracemate publiziert worden. Hauptsächlich handelt es sich dabei um $[(\eta^6\text{-Ring})\text{M}]$ -Halbsandwichverbindungen ($\text{M} = \text{Ru}$ und Os) mit Salicylaldiminliganden [72,73,74,] oder Aminosäureliganden [71,75,76]. Weniger bekannt sind Vertreter aus der Reihe der $[(\eta^5\text{-Ring})\text{M}]$ -Halbsandwichverbindungen ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir) [39,77,78]. Die Kokristallisation diastereomerer Halbsandwich-Verbindungen mit Diphosphanliganden in der gleichen Elementarzelle ist bisher nur für den ionischen Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{ChiraphosO})\text{Cl}]\text{SbF}_6$ beschrieben worden [79]. $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ und $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ sind damit die ersten bekannten Beispiele für $[(\eta^5\text{-Ring})\text{M}]$ -Halbsandwichverbindungen ($\text{M} = \text{Rh}$ und Ir) mit Chelatdiphosphan-Liganden, die als Quasiracemat kristallisieren.

Erklärungen für dieses untypische Verhalten sind schwer zu finden. Die bisher einzig beschriebene, plausible Modellvorstellung, eine paarweise Anordnung diastereomerer Verbindungen in so genannter invertierter Klavierstuhlgeometrie mit einem Fast-Inversionszentrum in der Mitte der Verbindungslinie beider Metallzentren (Abbildung 6.1.15) ist für $\{\text{Cp}^*\text{MCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir) nicht zur Erklärung dieser quasiracemischen Kristallisation anwendbar [80]. Typisch für so eine Anordnung wären neben dem nicht vorhandenen Inversionszentrum besonders kurze Metall-Metall-Abstände für ein betrachtetes Paar von etwa 5 Å, sowie sich stabilisierend auswirkende $\text{H}\cdots\text{X}$ - und $\text{H}\cdots\text{Y}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{X} = \text{Cl}$ und I , $\text{Y} = \text{O}$ und N) zwischen den π -Liganden des einen und den elektronenziehenden Substituenten des jeweils anderen Diastereomers.

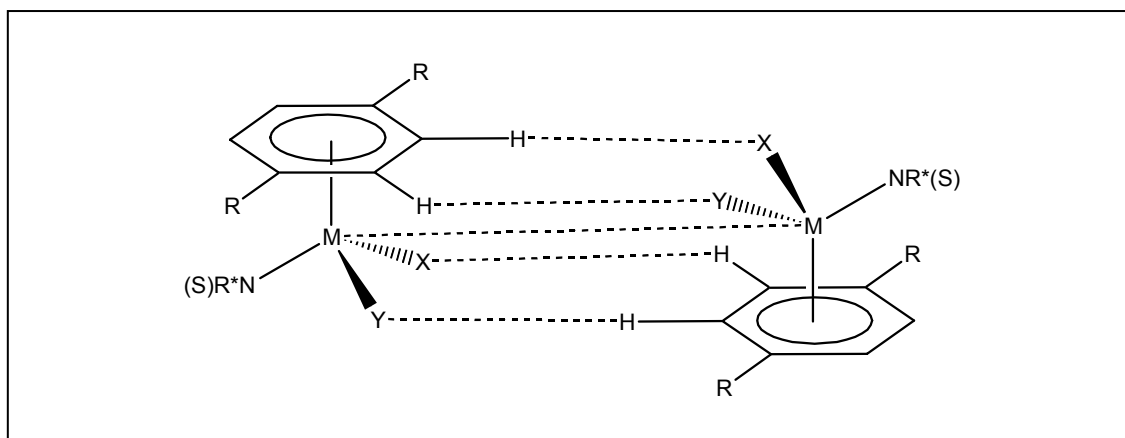


Abbildung 6.1.15: Schematische Darstellung eines Diastereomenpaares mit invertierter Klavierstuhlgeometrie.

In (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*MCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ mit $M = Rh$ und Ir liegen die großen PF_6 -Anionen in Schichten zwischen den unterschiedlich konfigurierten Kationen und können sowohl als verknüpfende als auch als trennende Elemente angesehen werden. Auf der einen Seite weiten sie im Quasiracemat die $M-M$ -Abstände, 7.643 Å für $M = Rh$ und 7.666 Å für $M = Ir$, im Vergleich zu dem oben vorgestellten Anordnungsmuster deutlich auf und bewirken eine räumliche Trennung der Metallzentren. Auf der anderen Seite verknüpfen sie die unterschiedlich konfigurierten Kationen über mehrere $H\cdots F$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander. Neben diesen bilden sich weitere stabilisierende Wechselwirkungen in Form von $H\cdots Cl$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Cl -Liganden des (R) -konfigurierten und den darauf zugerichteten Methylgruppen $M1$ und $M5$ des (S) -konfigurierten Kations aus, die diese paarweise Anordnung in der Elementarzelle von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*MCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$ erklären können. Abbildung 6.1.16 gibt die ermittelten $H\cdots Cl$ - und $H\cdots F$ -Abstände [Å] wieder. Die Wasser-

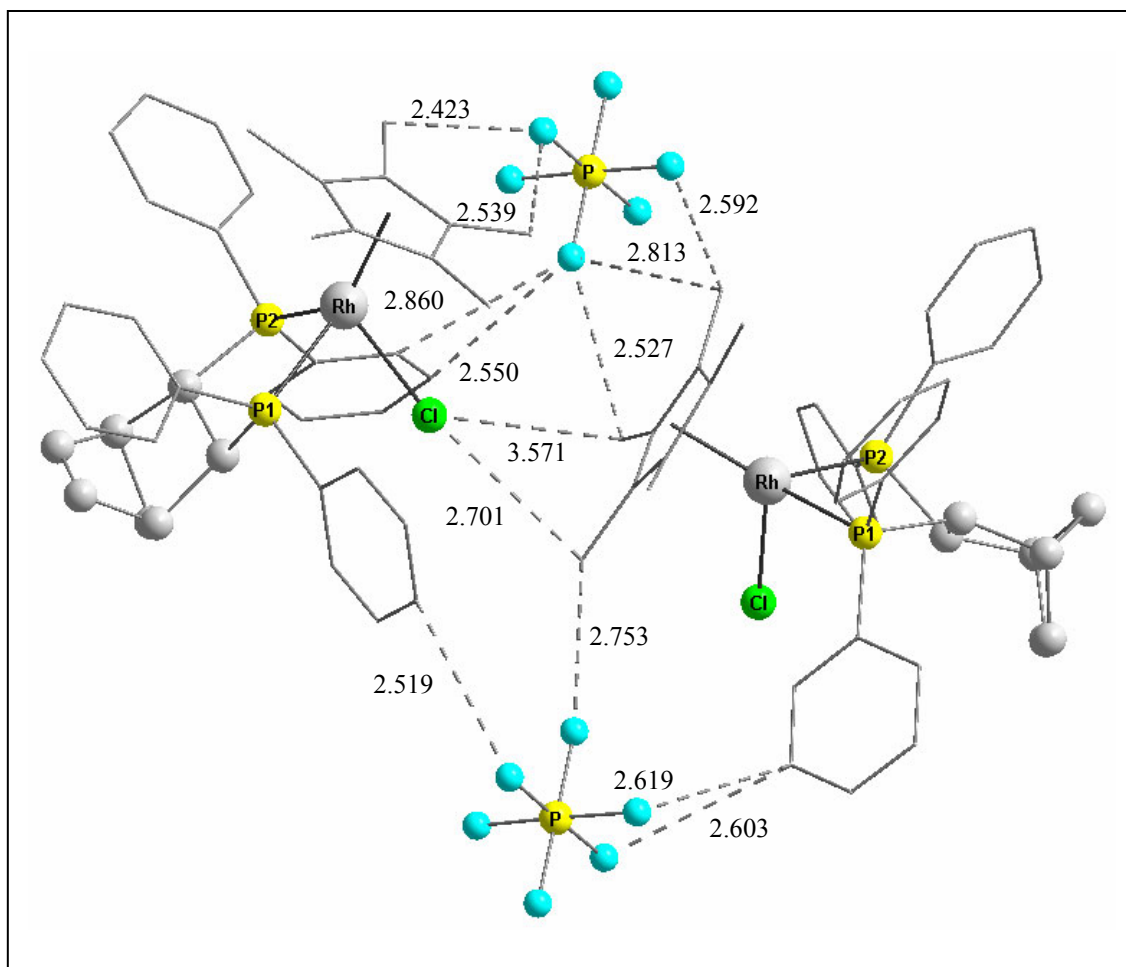


Abbildung 6.1.16: Stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen [Å] im Quasiracemat (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)\text{-Norphos}]\}PF_6$.

stoffbrückenbindungen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit durch gestrichelte Linien zwischen Cl bzw. F und den Kohlenstoffen, an denen die beteiligten Wasserstoffatome gebunden sind, dargestellt.

6.2 {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆

6.2.1 Synthese

Die Synthese von {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ erfolgt in Analogie zu der Rhodium-Halbsandwichverbindung mit dem Liganden (+)-Norphos (Kapitel 6.1) und ist in Abbildung 6.2.1 schematisch dargestellt. Ausgehend von der dimeren Metallvorstufe [(Cp*IrCl₂)₂(μ-Cl)₂] und dem Liganden (+)-Norphos gewinnt man nach Einführung des Gegenions durch Metathesereaktion mit NH₄PF₆ und anschließender Aufarbeitung des Reaktionsgemischs das hellgelbe Produkt in über 95 % Ausbeute.

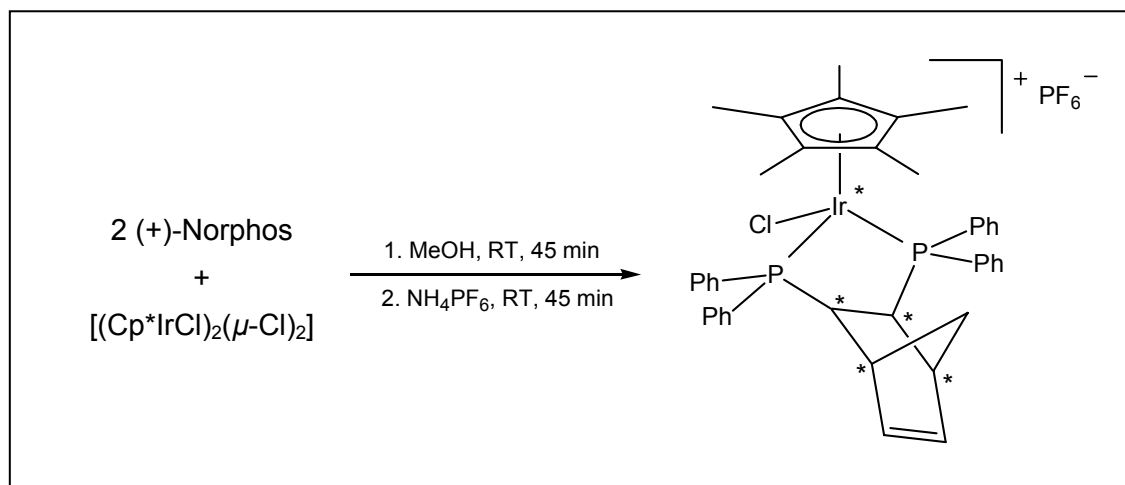


Abbildung 6.2.1: Synthese von {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ – 2 mögliche Diastereomere.

Das Ergebnis der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung von {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ ist in Abbildung 6.2.2 zu sehen. Es sind zwei Diastereomere A (58 %) und B (42 %) entstanden. Die Signale liegen bei tieferen ppm-Werten (-7.9 und 6.8 ppm (A); -6.1 und 7.5 ppm (B)) als bei der analogen Rhodiumverbindung. Aufgrund der bei Iridium, anders als bei Rhodium, nicht auftretenden Metall-Phosphor-Wechselwirkung

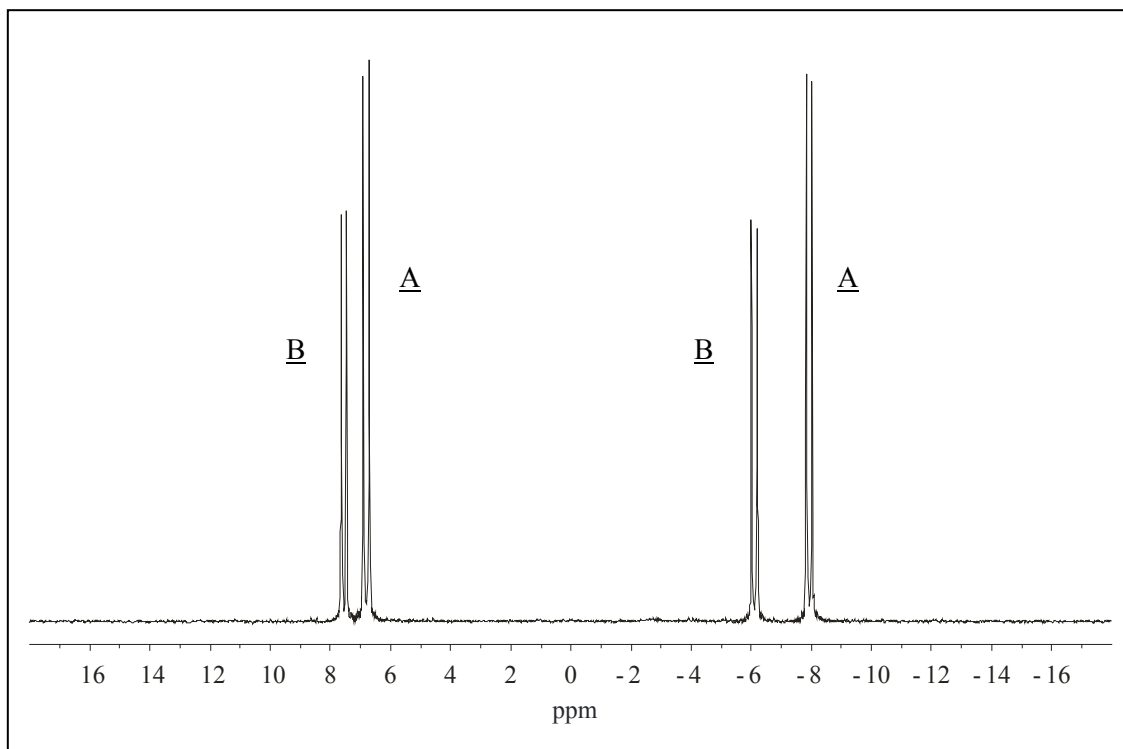


Abbildung 6.2.2: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

vereinfachen sich die Kopplungsmuster im ^{31}P -NMR-Spektrum. Jedes Diastereomer bildet ein AB-Spinsystem aus. Die ermittelten PP-Kopplungskonstanten von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.5 \text{ Hz}$ (A); $^2J_{\text{PP}} = 30.1 \text{ Hz}$ (B)) sind kleiner als bei $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ ($^2J_{\text{PP}} = 50.0 \text{ Hz}$ (A); $^2J_{\text{PP}} = 48.8 \text{ Hz}$ (B)) aber deutlich größer als bei $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ ($^2J_{\text{PP}} = 6.5$ bis 11.4 Hz).

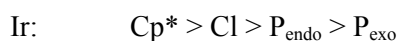
Eine eindeutige Zuordnung der Signale hinsichtlich der Orientierung der Phosphoratome (endo- und exo-Stellung) am Ligandengerüst kann durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie alleine nicht getroffen werden. Alle ermittelten ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 6.2.1 zusammengefasst.

	Chemische Verschiebung δ [ppm]:	%
<u>A</u>	-7.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5 \text{ Hz}$); 6.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5 \text{ Hz}$)	58
<u>B</u>	-6.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1 \text{ Hz}$); 7.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1 \text{ Hz}$)	42

Tabelle 6.2.1: ^{31}P -NMR-Daten von $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

6.2.2 Molekülstruktur von (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆

Durch langsames Diffundieren von n-Hexan in eine Acetonlösung von {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ gelang es, hellgelbe Kristalle in Form dünner Plättchen zu züchten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 6.2.3 zu sehen. Analog der Rhodiumverbindung mit (+)-Norphos (Kapitel 6.1) befinden sich in der Elementarzelle zwei symmetrieunabhängige Diastereomere mit entgegengesetzter Metallkonfiguration. Anhand der erweiterten Sequenzregeln kann unter Beachtung der geometrischen Verhältnisse an (+)-Norphos die Prioritätenreihenfolge wie folgt aufgestellt werden [35,36].



Demnach ist in Abbildung 6.2.3 das Iridiumatom im linken Kation (*R*)- und im rechten (*S*)-konfiguriert. Der Abstand zwischen den Metallzentren (*R*)-Ir und (*S*)-Ir in der

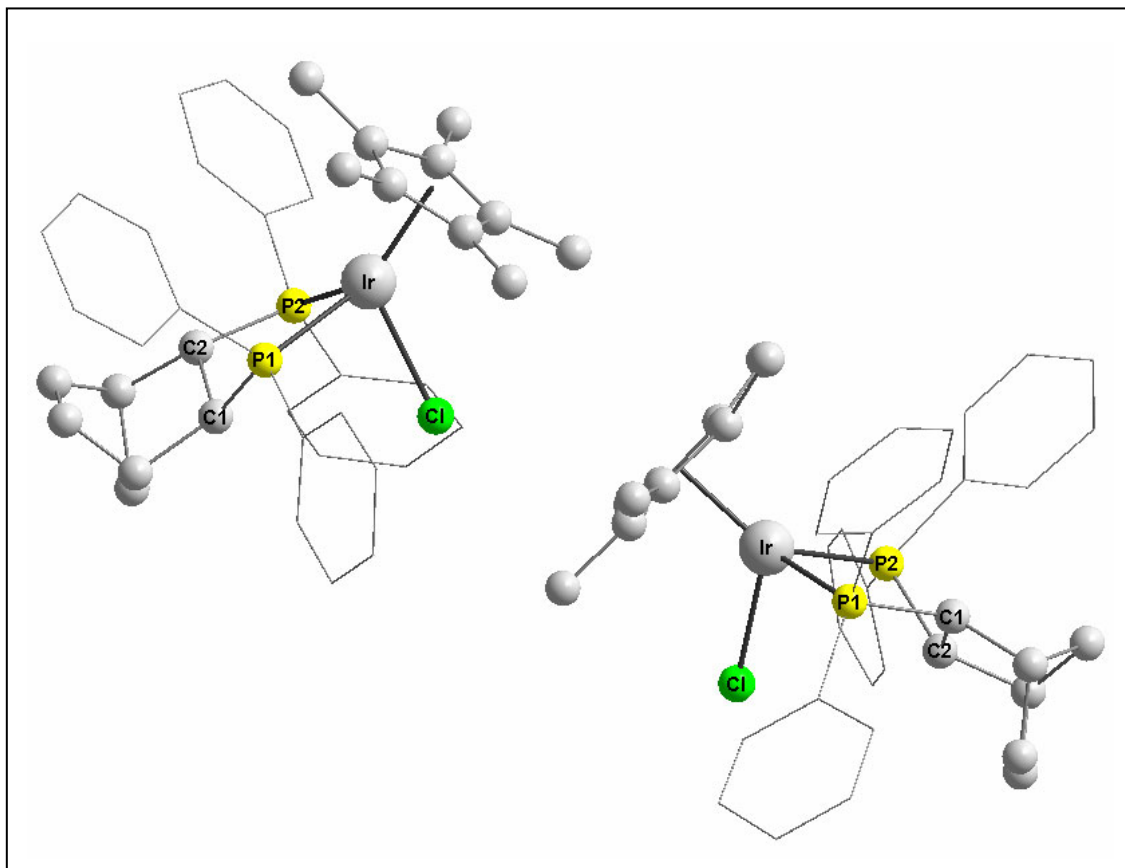


Abbildung 6.2.3: Molekülstruktur von (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ – Darstellung der Kationen ohne Wasserstoffatome.

Elementarzelle beträgt 7.666 Å und entspricht in etwa dem (*R*)-M–(*S*)-M-Abstand der analogen Rhodiumverbindung (7.634 Å).

Die im Folgenden ohne Klammern angegebenen Bindungsparameter beziehen sich auf das (*R*_{Ir})-konfigurierte Diastereomer (Abbildung 6.2.4). Die Werte in eckigen Klammern entsprechen dem (*S*_{Ir})-konfigurierten Diastereomer von {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ (Abbildung 6.2.5). Der C₅-Ring des π-Liganden ist nahezu planar. Die Iridium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.240 [2.208] und 2.317 [2.274] Å bei einem mittleren C–C-Abstand im Ring von 1.474 [1.439] Å. Die fünf Methylgruppen sind leicht vom Zentralatom weggerichtet. Die Abweichungen aus der Ringebene bewegen sich zwischen 2.04 [4.57] und 8.93 [11.71] °. Der Mittelpunkt des Cp*-Liganden ist 1.861 [1.858] Å vom Metallzentrum entfernt. Die Bindungslängen zum zentralen Iridium betragen für Chlor 2.407 [2.407], für P1 2.337 [2.347] und für P2 2.352 [2.343] Å. Der Chelatring liegt mit einem Diederwinkel C1–C2–P2–P1 von -35.17 [-35.37] ° in δ-helikaler Konformation vor.

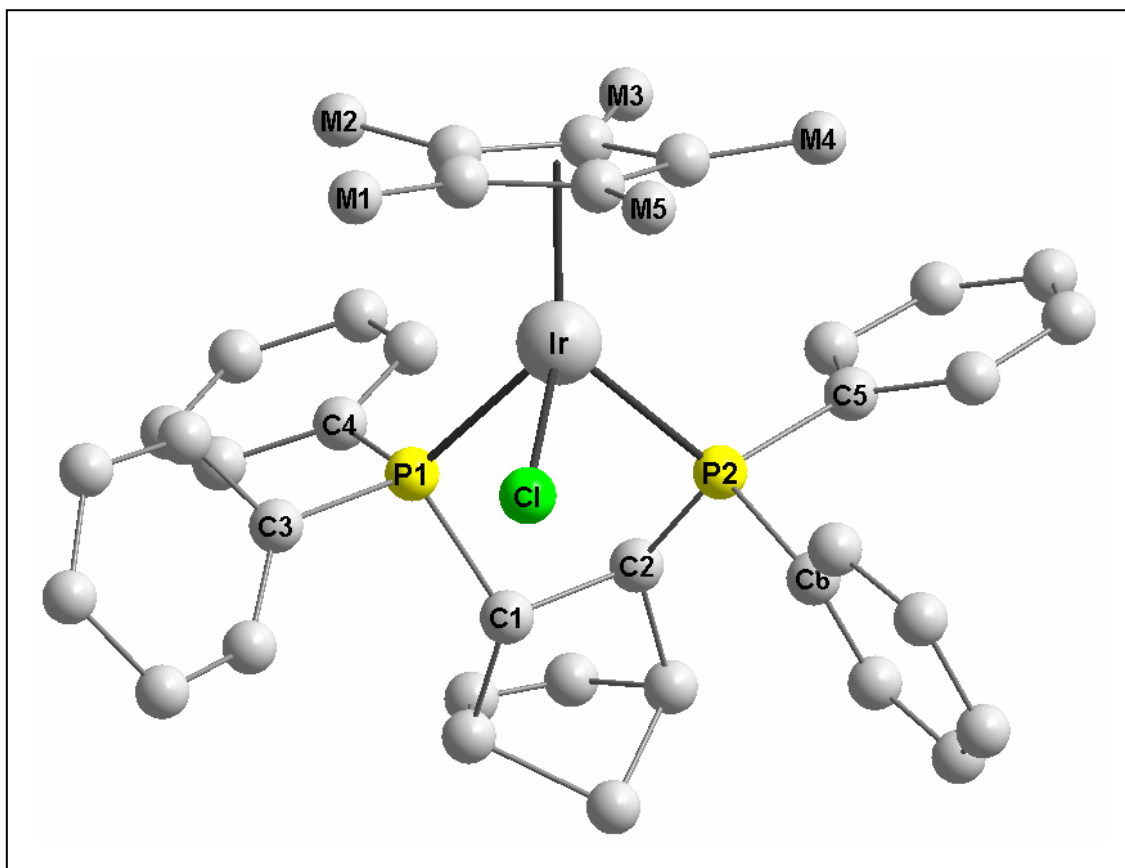


Abbildung 6.2.4: Molekülstruktur von (*R*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

Auf eine ausführliche Diskussion der Strukturen wird an dieser Stelle verzichtet und auf Kapitel 6.1 verwiesen. Die dort getroffenen Aussagen über die analogen Rhodiumkomplexe können auf die Iridium-Halbsandwichverbindungen übertragen werden. Tabelle 6.2.2 gibt die wichtigsten Bindungsparameter von (R_{Ir})- und (S_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ wieder.

(R_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆:

a) Bindungslängen [Å]:

Ir – P1	2.337(8)
Ir – P2	2.352(2)
Ir – Cp* _{Mittelpunkt}	1.892(1)
Ir – Cl	2.407(4)

b) Bindungswinkel an Ir [°]:

P1 – Ir – P2	86.41(16)
P2 – Ir – Cl	90.93(15)
Cl – Ir – P1	82.80(15)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	107.30(84)
C3 – P1 – C4	104.00(83)
C4 – P1 – C1	105.79(81)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P2 – C5	104.38(83)
C5 – P2 – C6	100.73(79)
C6 – P2 – C2	110.41(83)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1	-35.17(90)
-------------------	------------

(S_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆:

a) Bindungslängen [Å]:

Ir – P1	2.347(5)
Ir – P2	2.343(5)
Ir – Cp* _{Mittelpunkt}	1.888(1)
Ir – Cl	2.407(4)

b) Bindungswinkel an Ir [°]:

P1 – Ir – P2	85.04(15)
P2 – Ir – Cl	81.33(15)
Cl – Ir – P1	93.80(15)

b) Bindungswinkel an P1 [°]:

C1 – P1 – C3	103.17(74)
C3 – P1 – C4	101.00(75)
C4 – P1 – C1	109.39(75)

c) Bindungswinkel an P2 [°]:

C2 – P2 – C5	111.48(85)
C5 – P2 – C6	102.95(86)
C6 – P2 – C2	105.22(75)

e) Diederwinkel [°]:

C1 – C2 – P2 – P1 -35.37(82)

Tabelle 6.2.2: Bindungslängen und -winkel von (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆.

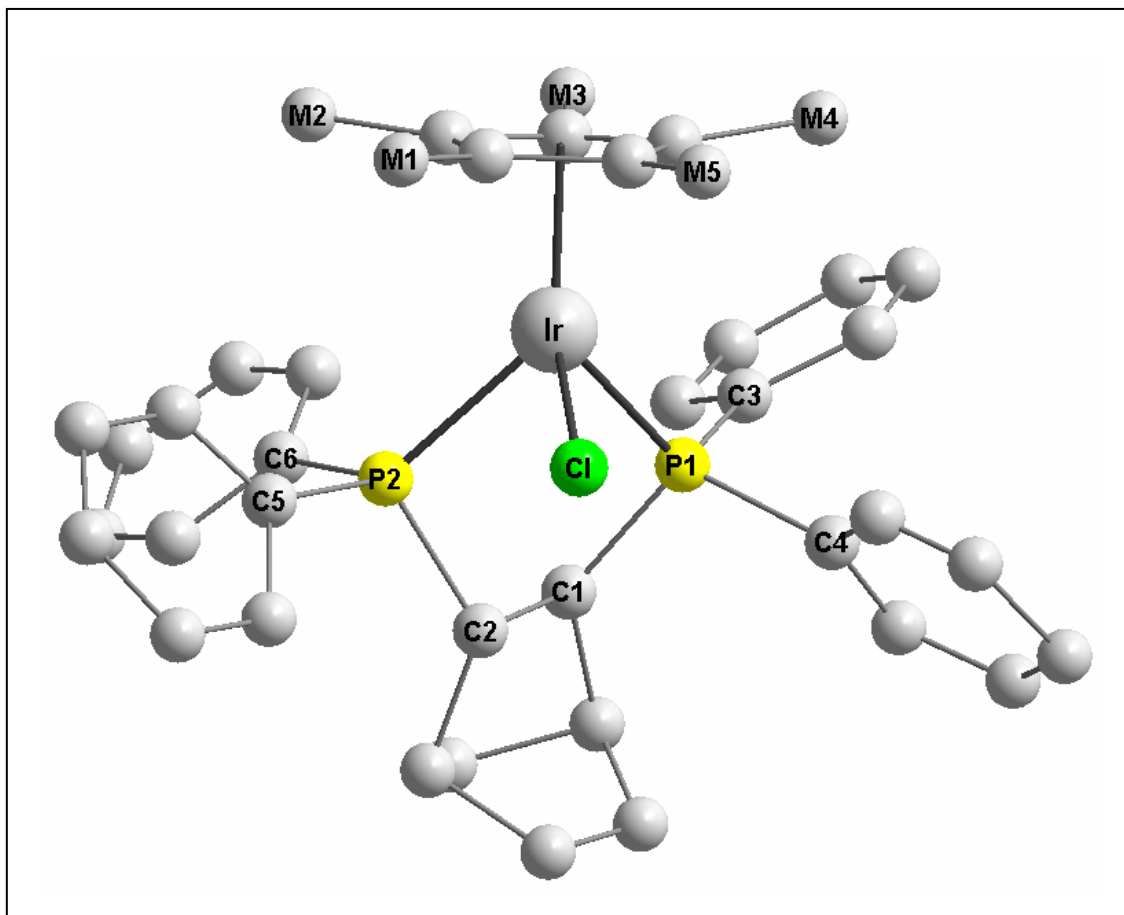


Abbildung 6.2.5: Molekülstruktur von (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ ist in Abbildung 6.2.6 zu sehen. Die Zuordnungen werden in gleicher Weise wie bei (*R*_{Rh})- / (*S*_{Rh})-{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ vorgenommen. Die Integrale der Signale im ³¹P-NMR-Spektrum entsprechen nicht exakt dem röntgenographisch ermittelten 1:1-Verhältnis beider Diastereomere in der Elementarzelle. Die geringe Abweichung kann durch röntgenamorphes {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ hervorgerufen werden, das in die NMR-Probenlösung eingeschleppt worden ist. Die ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 6.2.3 zusammengefasst.

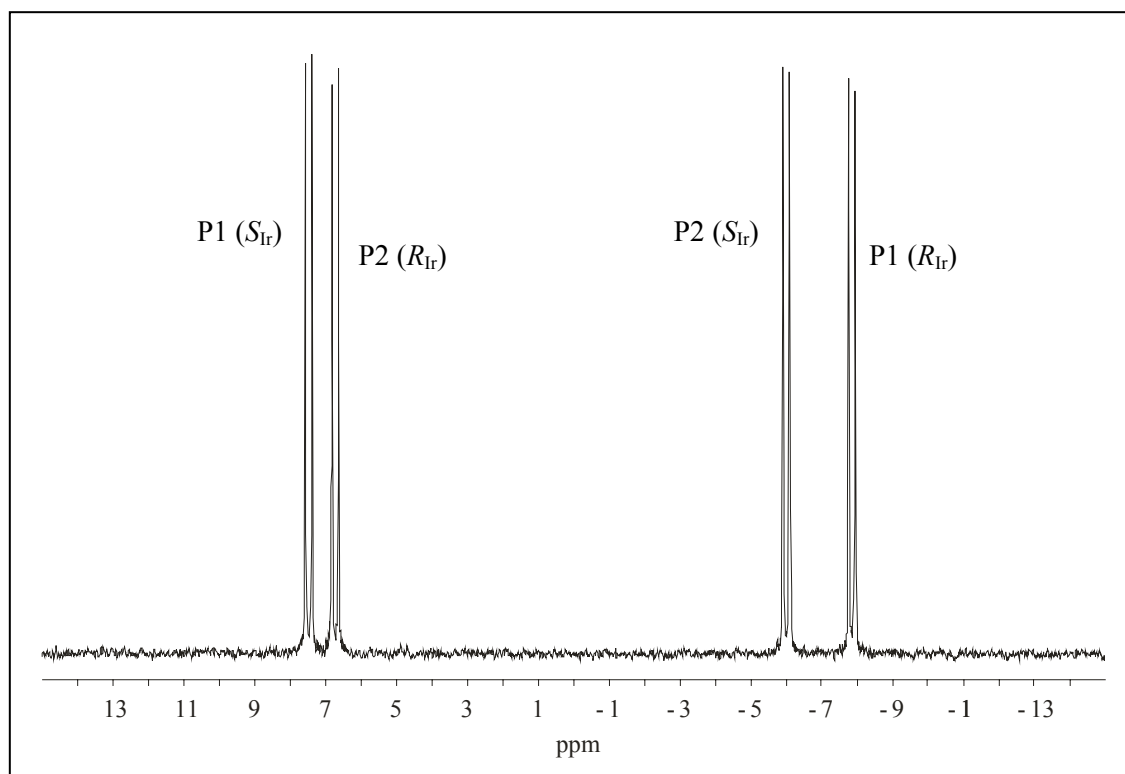


Abbildung 6.2.6: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(R_{\text{Ir}})\text{-} / (S_{\text{Ir}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Chemische Verschiebung δ [ppm]:		%
(R_{Ir})	-7.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz (P1)); 6.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz (P2))	48
(S_{Ir})	-6.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1$ Hz (P2)); 7.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1$ Hz (P1))	52

Tabelle 6.2.3: ^{31}P -NMR-Daten von $(R_{\text{Ir}})\text{-} / (S_{\text{Ir}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

7 KATALYSEN

7.1 Enantioselektive Transferhydrierung

Bei Hydrierungsreaktionen hat sich in den vergangenen Jahren der Einsatz von Wasserstoffdonoren an Stelle von molekularem Wasserstoff bestens bewährt. Die Verwendung solcher Donoren ist verfahrenstechnisch einfach und zudem kostengünstig, da bei diesen Transferhydrierungen keine hohen Temperaturen und Drücke erforderlich sind, sondern bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gearbeitet werden kann [81,82]. Für die Testung neuer Katalysatoren in der enantioselektiven Transferhydrierung eignet sich das Isopropanol-Acetophenon-Modellsystem, in dem Isopropanol als Wasserstoffdonor und Acetophenon als Akzeptor fungiert (Abbildung 7.1.1).

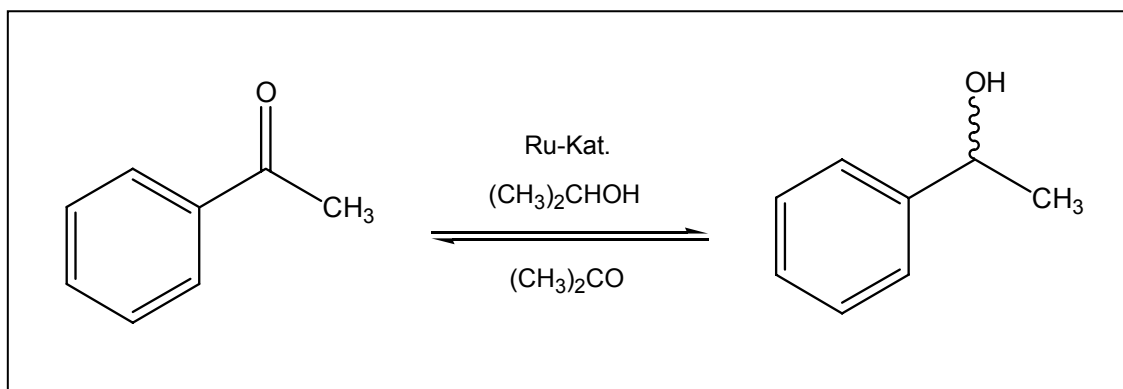


Abbildung 7.1.1: Acetophenon-Isopropanol-Modellsystem der enantioselektiven Transferhydrierung.

Die ersten Versuche einer enantioselektiven Wasserstoffübertragung von Isopropanol auf prochirale Ketone und ungesättigte Carbonsäuren wurden mit dem Ruthenium-Diphosphancluster $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8[(-)\text{-Diop}]_2$ unternommen [83,84]. Später erwies sich jedoch die Verwendung von bidentat gebundenen Stickstoffliganden als wesentlich er-

folgreicher [81,82,85]. Noyori veröffentlichte 1995 Katalyseergebnisse mit Ruthenium-Halbsandwichverbindungen [86]. Die besten Resultate wurden dabei mit dem Komplex $(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{TsDPEN})\text{Cl}$ erzielt, der auch die Transferhydrierung von komplexen Iminen ermöglichte [87]. Abbildung 7.1.2 zeigt die Strukturen der Katalysatorvorstufe (A), des eigentlichen Katalysators (B) und der postulierten reaktiven Zwischenstufe (C), einer neutralen 16-Elektronen-Ruthenium-Spezies.

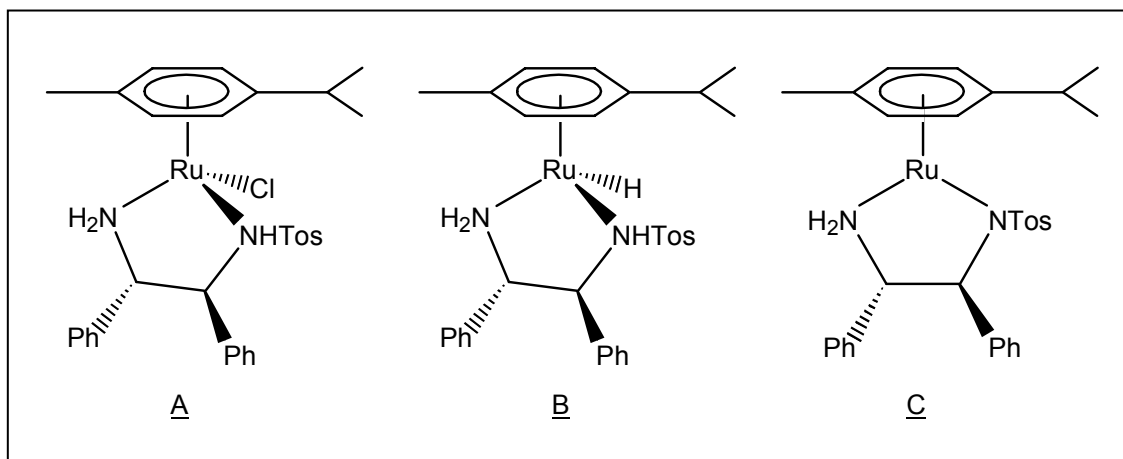


Abbildung 7.1.2: Katalysatorvorstufe (A), Katalysator (B) und reaktive Zwischenstufe (C).

7.1.1 Durchführung der Katalyse

In einem thermostatisierten Katalysekolben ($T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird die auf ihre katalytischen Eigenschaften zu untersuchende Halbsandwich-Verbindung vorgelegt und in Isopropanol gelöst. Anschließend gibt man den Wasserstoffakzeptor Acetophenon zu, rührt 10 Minuten und startet die Katalyse durch Zugabe der Base KO^tBu . Nach 15 Stunden wird die Reaktion mit Essigsäure abgebrochen und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zur Reinigung in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Die Auswertung der Katalyseansätze erfolgt durch Gaschromatographie. Abbildung 7.1.3 zeigt die in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol getesteten, neuen Halbsandwich-Verbindungen mit dem Chelatliganden $(+)\delta\text{-LH}$ [88].

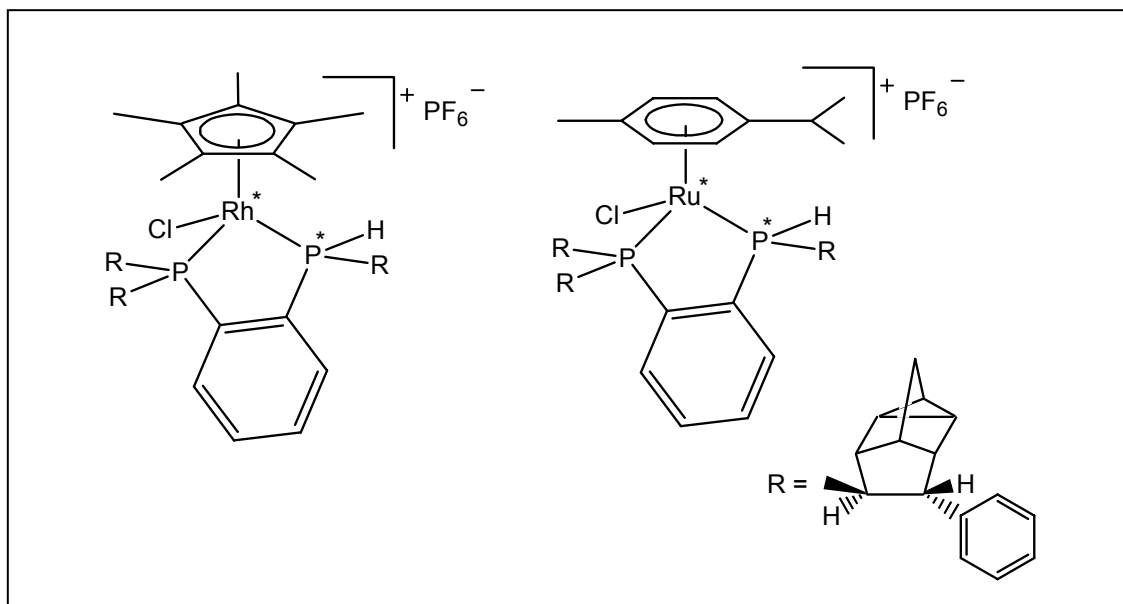


Abbildung 7.1.3: Neue Katalysatoren in der enantioselektiven Transferhydrierung.

7.1.2 Ergebnisse der enantioselektiven Transferhydrierung

Zunächst werden die beiden neuen Halbsandwich-Verbindungen nicht diastereomerenrein unter den oben erwähnten Bedingungen getestet. $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (A 19 %, B 37 %, C 26 % und D 18 %) liefert nur mäßige Ausbeuten von ungefähr 5 %, während $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (A 19 %, B 5 %, C 8 % und D 68 %) eine deutlich höhere Aktivität mit 65 % Ausbeute zeigt. Die erreichten Enantiomerenüberschüsse betragen für die Rhodiumverbindung 2.2 % ee (*S*) und für die Rutheniumverbindung 13.5 % ee (*S*). Eine höhere Enantioselektivität kann bei diesen Katalyseansätzen wegen der nicht diastereomerenrein eingesetzten Katalysatorkomplexe nicht erwartet werden.

Aufgrund der unter Standardbedingungen mit $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ erzielten geringen Umsätze von 5 % erschien es wenig sinnvoll, weitere Versuche mit einem optisch reinen Diastereomer von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ durchzuführen, die eine Steigerung des erreichten Enantiomerenüberschusses vermuten lassen. Sehr viel interessanter wären eingehende Untersuchungen an dem unter Standardbedingungen relativ gute Ausbeuten und trotz des Mischungscharakters verhältnismäßig hohe Enantiomerenüberschüsse liefernden Rutheniumkomplex. Hier bestünde die Möglichkeit, durch Einsatz von diastereomerenreinem $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ die Enantioselekti-

vität der katalytischen Transferhydrierung gezielt zu beeinflussen und deutlich zu steigern. Da bis jetzt keine diastereomerenreinen Ruthenium-Halbsandwichverbindungen mit (+)₈-LH isoliert werden können, müssen diesen Katalyseexperimenten aber erst weitere präparative Arbeiten vorausgehen.

Die bisher mit den neuen Katalysatorkomplexen mit dem Liganden (+)₈-LH in der enantioselektiven Transferhydrierung erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 7.1.1 zusammengefasst.

Katalysator	Ausbeute [%]	ee [%]
$\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{8-LH}]\}\text{PF}_6$	4.8	4.8 (S)
$\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\text{8-LH}]\}\text{PF}_6$	64.4	13.5 (S)

Tabelle 7.1.1: Ergebnisse der enantioselektiven Transferhydrierung.

7.2 Addition von Nitromethan an Pyruvat – die Henry-Reaktion

Die so genannte Henry- oder auch Nitroaldolreaktion (Abbildung 7.2.1) ist eine Koppelungsreaktion zwischen einem Nitroalkan mit α -ständigem Wasserstoff und einer prochiralen Carbonylverbindung [89,90]. Sie bietet eine bequeme Möglichkeit zum Aufbau neuer C–C-Bindungen in der organischen Chemie.

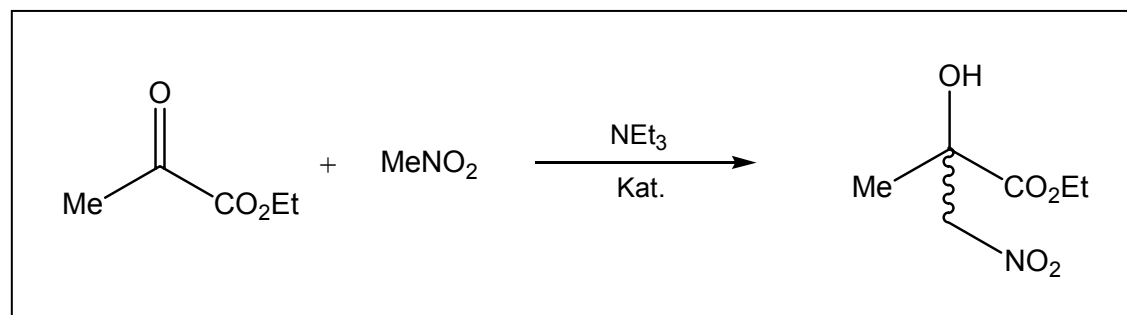


Abbildung 7.2.1: Schema der Henry- oder Nitroaldolreaktion.

Bei der Addition des Nitroalkans an die Carbonylfunktion entsteht ein chirales Kohlenstoffatom, wodurch enantiomere Produkte gebildet werden. Über einen enantioselek-

tiven Verlauf der Henry-Reaktion durch den Einsatz Seltener Erden-Lithium-Binol-Komplexe wurde erstmals 1992 von Shibasaki berichtet [91]. Seitdem haben sich, neben verschiedenen Zink-Katalysatorsystemen, in letzter Zeit vor allem die von Jørgensen et al. eingehend untersuchten Kupfer(II)-Bisoxazolin-Komplexe bei der katalytischen Addition von Nitromethan an Carbonylverbindungen bewährt [92,93]. Unter Zusatz einer geeigneten Hilfsbase liefern diese Katalysatorsysteme bis zu 95 % Umsatz und Enantiomerenüberschüsse von 92 % ee [94,95].

Die hohe optische Reinheit der Produkte bleibt bei weiterführenden Modifizierungen erhalten. So können auf diesem Wege optisch aktive Boc-geschützte β -Amino- α -hydroxyester (Abbildung 7.2.2) aufgebaut werden, die in der gezielten Synthese enantiomerenreiner Arzneistoffe Verwendung finden [94,96].

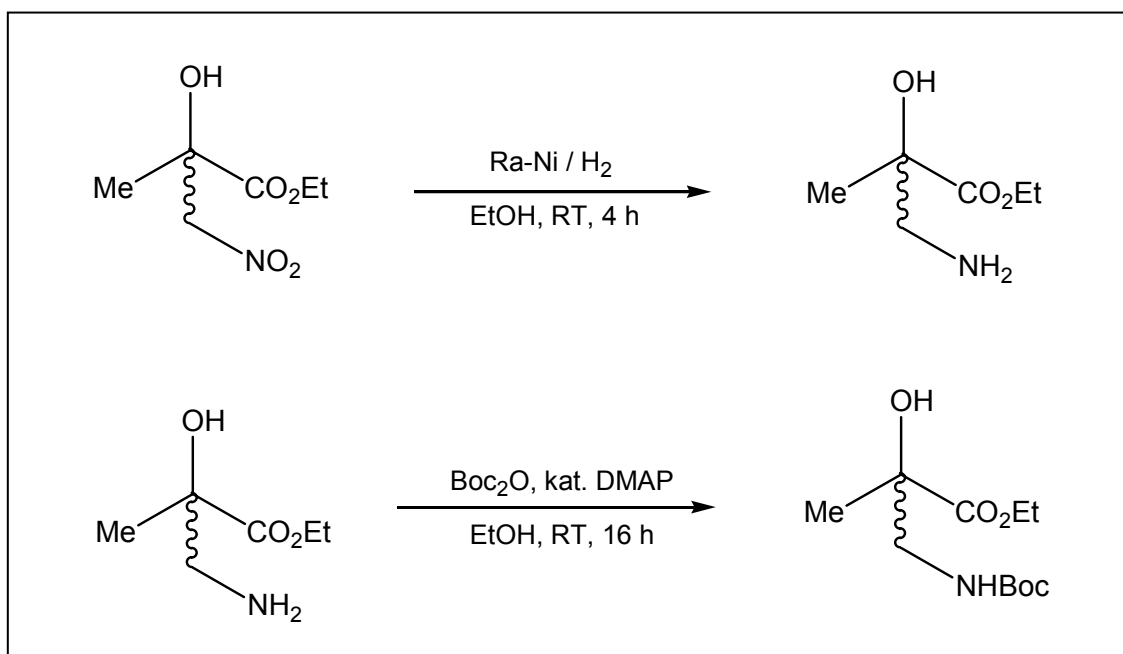


Abbildung 7.2.2: Schematische Darstellung eines Boc-geschützten β -Amino- α -hydroxyesters.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung neuer Kupfer(II)-Ligand-Katalysatorsysteme mit den Diphosphanliganden (+) δ -LH und (+)-Norphos in der enantioselektiven Addition von Nitromethan an Pyruvat.

7.2.1 Durchführung der Katalyse

In einem Schlenkrohr wird $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ mit dem zu testenden Liganden äquimolar vorgelegt und in frisch destilliertem Nitromethan, das gleichermaßen als Solvens und

Substrat fungiert, unter Rühren gelöst. Die Bildung des Cu(II)-Ligand-Komplexes zeigt sich durch eine allmähliche Farbänderung der Lösung. Nach einer Stunde bringt man die entsprechende Menge Pyruvat (Substrat-Katalysatorkomplex-Verhältnis 10/1) ein und startet die Reaktion durch Zugabe der Hilfsbase NEt_3 . Dies ist in allen untersuchten Systemen durch eine sofortige, deutliche Farbveränderung zu erkennen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Jørgensen et al. beschrieben [92,94]. Nach 18 Stunden wird der Katalyseansatz über wenig Kieselgel filtriert und anschließend zur vollständigen Entfernung des Katalysators auf einer kurzen Kieselgelsäule mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:1) eluiert. Die Analytik erfolgt durch Gaschromatographie. Abbildung 7.2.3 zeigt die in der enantioselektiven Addition von Nitromethan an Pyruvat getesteten Liganden. Alle Katalyseansätze wurden mit und ohne Hilfsbase NEt_3 durchgeführt.

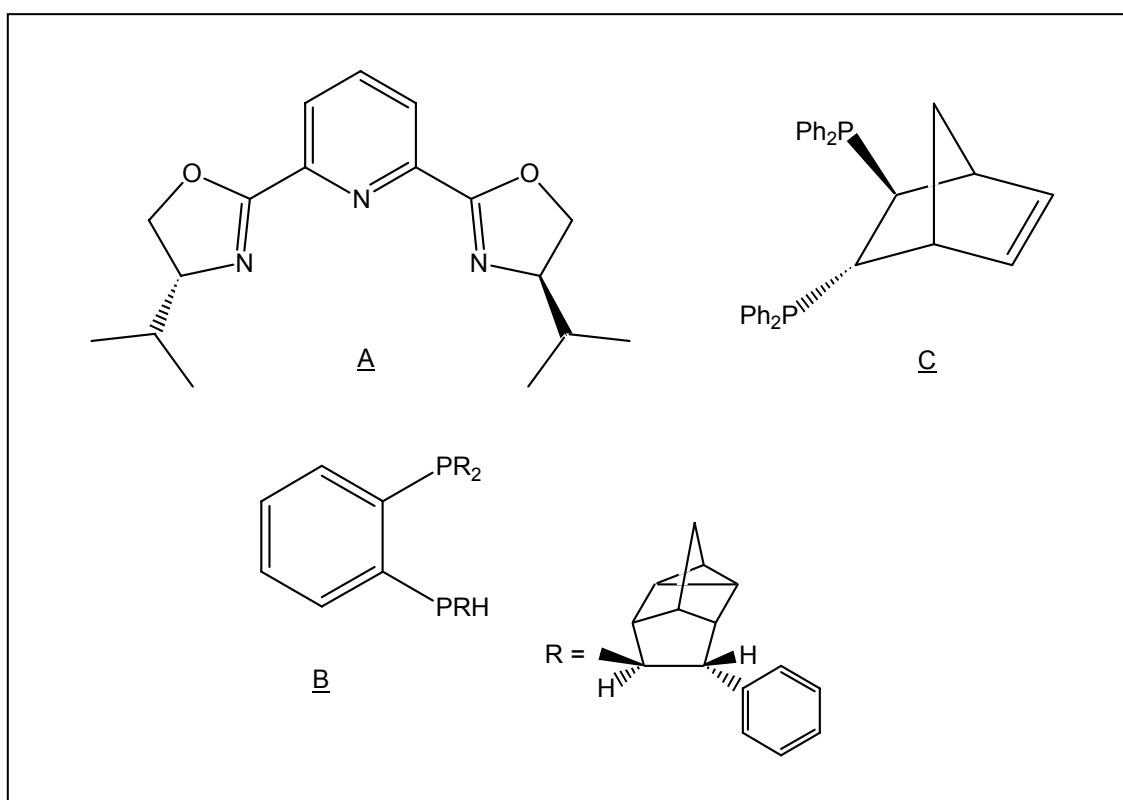


Abbildung 7.2.3: Getestete Liganden in der kupferkatalysierten Henry-Reaktion.

7.2.2 Ergebnisse der katalytischen Addition von Nitromethan an Pyruvat

Die in Anlehnung an Jørgensens Vorschrift durchgeführten Katalyseansätze mit den getesteten Liganden (A, B und C) lieferten ohne die Zugabe der Hilfsbase NEt_3 Um-

sätze zwischen 20 und 25 %. Mit Zusatz der Hilfsbase NEt_3 kann im Falle des Pybox-Liganden (A) die Ausbeute auf 75 % gesteigert werden, während bei den zwei Diphosphanliganden (B und C) keine signifikante Erhöhung des Umsatzes zu beobachten ist. Die bei Einsatz des Pybox-Liganden (A) erreichten Enantiomerenüberschüsse (5.8 % ee) sind nicht sehr groß. Die Katalyseansätze mit den Diphosphanliganden (B und C) führen in beiden Fällen zu einer nahezu racemischen Produktverteilung.

Die in der enantioselektiven Addition von Nitromethan an Pyruvat getesteten Katalysesysteme sind nicht besonders effizient, sodass auf weitergehende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird. Tabelle 7.2.1 fasst die erzielten Ergebnisse zusammen.

Ohne Hilfsbase NEt_3 :

Katalysatorkomplex	Umsatz [%]	ee [%]
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / Pybox (<u>A</u>)	18.9	5.8 (<i>R</i>)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / (+) δ -LH (<u>B</u>)	20.4	0.6 (<i>R</i>)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / (+)-Norphos (<u>C</u>)	25.5	0.8 (<i>S</i>)

Mit Hilfsbase NEt_3 :

Katalysatorkomplex	Umsatz [%]	ee [%]
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / Pybox (<u>A</u>)	76.6	0.6 (<i>R</i>)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / (+) δ -LH (<u>B</u>)	23.8	0.2 (<i>R</i>)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ / (+)-Norphos (<u>C</u>)	33.6	0.6 (<i>S</i>)

Tabelle 7.2.1: Ergebnisse der enantioselektiven Addition von Nitromethan an Pyruvat.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Allgemeines

8.1.1 Arbeitsbedingungen

Die Synthesen erfolgten alle in einer Inertgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik. Als Schutzgas diente getrockneter und nachgereinigter Stickstoff. Der Druckausgleich zur Umgebung wurde durch Quecksilberrückschlagventile gewährleistet.

Feste Edukte wurden vor Verwendung in Schlenkrohren stickstoffgesättigt, Original verschlossene flüssige Edukte wurden unbehandelt eingesetzt oder bei Erfordernis unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

Die benötigten absoluten Lösungsmittel werden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Rückflusskochen über den unten aufgeführten Trockenmitteln von Wasser befreit und stickstoffgesättigt. Die angewendeten Verfahren zur Reinigung und Trocknung werden der Literatur entnommen [97].

Chloroform, Methylenchlorid	P ₂ O ₅ (Sicapent [®] , Fa. MERCK)
Methanol, Ethanol	aktiviertes Magnesium
2-Propanol, Diethylether	Na/K-Legierung
PE 40/60, n-Hexan, Benzol	Na/K-Legierung
Toluol	Kalium
Aceton	CaCl ₂
Acetonitril	CaH ₂
Tetrahydrofuran	Na/K-Legierung, LiAlH ₄

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie dienen Kieselgel 60 (63-200 mesh) sowie Aluminiumoxid der Firma MERCK. Die verwendeten Adsorbentien werden vor dem Einsatz unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik stickstoffgesättigt. Für die Dünnschichtchromatographie werden ebenfalls DC-Alufolien der Firma MERCK mit Fluoreszenzindikator F254 und einer Kieselgelschichtdicke von 0.2 mm benutzt.

Für Kugelrohrdestillationen steht ein Gerät des Typs GKR-50 der Firma BÜCHI zur Verfügung.

Die Vakuumangaben entsprechen den folgenden Drücken:

Wasserstrahlvakuum	10-13 Torr
Ölpumpenvakuum	0.5-2 Torr
Hochvakuum	10^{-3} - 10^{-2} Torr

Die Bestrahlungen werden mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe der Firma HERAEUS ($\lambda = 245$ nm, 600 Watt) durchgeführt.

8.1.2 Analytik

Gaschromatographie:

Zur Bestimmung der Ausbeuten und der Enantiomerenüberschüsse in den untersuchten Katalysesystemen Transferhydrierung und Henry-Reaktion wurden Gaschromatographen des Typs FISONS 8130 und HP 5890 A HEWLETT-PACKARD eingesetzt. Die Parameter der verwendeten Trennsäulen werden später aufgeführt.

Kernresonanzspektroskopie:

Alle Spektren wurden in vollständig deuterierten Lösungsmitteln (Fa. ALDRICH und Fa. DEUTERO) aufgenommen. Für die Vermessung luftempfindlicher Verbindungen wurden die deuterierten Lösungsmittel von Sauerstoff befreit und über Molekularsieb aufbewahrt. Als Standard diente TMS.

Die **^1H -NMR-Messungen** erfolgten an den Modellen AC-250 (250 MHz) und ARX-400 (400 MHz) der Fa. BRUKER.

Die **^{31}P -NMR-Spektren** wurden mit einem Gerät ARX-400 (162 MHz) der Fa. BRUKER mit 85%iger Phosphorsäure als externem Standard aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Die Angabe der Werte erfolgt nach: ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante J, ggf. Anzahl der Kerne, Zuordnung). Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qn = Quintett, sept = Septett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multiplett, bs = breites Singulett und bd = breites Dublett. Die Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung.

Elementaranalysen:

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte im Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit einem Elementar Vario El III.

IR-Spektroskopie:

IR-Spektren wurden mit einem BECKMAN Acculab 3 angefertigt. Die Intensitätsangaben werden wie folgt abgekürzt: s = stark, m = mittel.

Massenspektroskopie:

Die Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT 95, FINNIGAN MAT 311 A und THERMOQUEST TSQ 7000 aufgenommen. Die Intensitäten werden relativ zum stärksten Signal in Klammern angegeben. Bei neutralen Verbindungen wird der Molekülpeak mit M^+ und bei ionischen Komplexen das Kation mit K^+ abgekürzt.

Polarimetrie:

Die Messung der Drehwerte erfolgte an einem PERKIN-ELMER Polarimeter 241 in Quarzglasküvetten unterschiedlicher Länge. Die Konzentration der Lösungen wird in Klammern (Gramm pro 100 ml) zusammen mit dem Solvens angegeben. Alle Drehwerte werden bei Raumtemperatur bestimmt.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau S. Stempfhuber und Herrn Dr. M. Zabel (Zentrale Analytik, Universität Regensburg) durchgeführt. Die zur Strukturermittlung verwendeten Geräte und Programme sind im Anhang aufgeführt.

8.2 Synthese des Chelatdiphosphan-Liganden (+)₈-LH**8.2.1 (+)-8-Phenyldeltacyclen**

0.07 g (0.15 mmol) (+)-Norphos und 0.04 g (0.10 mmol) Co(acac)₃ werden evakuiert und Stickstoff gesättigt. Dazu gibt man 4.60 g (50 mmol) 2,5-Norbornadien, 5 ml THF und 5.10 g (50 mmol) Phenylacetylen und rührt. Anschließend wird die dunkelgrüne Reaktionslösung im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Zum Start der Reaktion spritzt man 20 ml einer 1 molaren Et₂AlCl-Lösung in Hexan ein. Die auftretende Farbveränderung nach dunkelbraun zeigt die *in situ*-Bildung der katalytisch aktiven Spezies an. Der Ansatz wird im sich langsam erwärmenden Eisbad noch weitere 24 h gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 20 ml 2-Propanol gestoppt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Reinprodukt durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum isoliert.

C₁₅H₁₄: 194.28 g/mol

Ausbeute: 5.73 g (36 mmol, 72 %)

Sdp.: 80 °C (Hochvakuum)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +56.4$ (c = 1, CHCl₃)

ee-Wert: 97.5 %

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) Die Zuordnung erfolgt nach Abbildung 2.1: 7.44-7.18 (m, 5H, Ar-H), 6.37 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 1H, H9), 3.05 (s, 1H, H7), 2.72 (s, 1H, H1), 2.10 (s, 1H, H6), 1.75 (m, 1H, H4), 1.61 (t, $^3J = 1.3$ Hz, 2H, H5), 1.41 (m, 2H, H2,3)

8.2.2 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol

1.55 kg (12.50 mol) Trimethylphosphit und 0.57 kg (3.88 mol) 1,2-Dichlorbenzol werden in einer zylindrischen Belichtungsapparatur mit Gasableitung, Innenthermometer und Quarzglas-Lampeneinsatz mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe (600 W, $\lambda = 254$ nm) 5 d unter kräftigem Rühren bestrahlt. Die Innentemperatur wird durch die Wasserkühlung des Lampeneinsatzes bei konstant 60 °C gehalten. Nach 3 d Reaktionszeit wird eine orange Substanz, die sich am Quarzglas abgeschieden hat, entfernt und die Belichtung fortgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die erhaltene leicht orange gefärbte Suspension eingeeengt und zur Kristallisation in die Kühltruhe gegeben. Das Rohprodukt wird über einem Büchnertrichter abgesaut. Das ölige Filtrat wird mit 2 l Aceton versetzt und erneut auf ca. -20 °C abgekühlt, wodurch weiteres Rohprodukt gewonnen werden kann. Die abschließende Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus einem Aceton-Ether-Gemisch und liefert ein farbloses kristallines Produkt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}_2$: 294.18 g/mol

Ausbeute: 482 g (1.60 mol, 42 %)

Schmp.: 80-81 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.25-7.55 (m, 4H, Ar-H), 3.84 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, 12H, OCH_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 19.8 (s)

8.2.3 1,2-Bisphosphanylbenzol

Ein Dreihalskolben mit Stickstoffhahn wird mit einem Tieftemperaturthermometer, einem 500-ml-Tropftrichter und einem KPG-Rührer bestückt. Es werden 34.40 g (1.23 mol) LiAlH_4 -Pulver in 800 ml THF suspendiert. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropft man innerhalb von 2 h 133.60 g (1.23 mol) Trimethylsilylchlorid unter starkem Rühren zu. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gibt man behutsam eine Lösung von 61.20 g (208.0 mmol) 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol in 150 ml THF zu und rührt mindestens 36 h weiter. Nach Hydrolyse mit 40 %iger KOH wird abdekandiert und der farblose flockige Rückstand dreimal mit 250 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über NaSO_4 wird das Lösungsmittelgemisch im Ölpumpenvakuum abgezogen. Abschließend wird das leicht gelbliche Rohprodukt zur Reinigung fraktioniert über eine kurze, verspiegelte Vigreux-Kolonnen destilliert.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{P}_2$: 142.10 g/mol

Ausbeute: 21.6 g (1.50 mol, 72 %)

Sdp.: $69\text{ }^\circ\text{C}$ (Ölpumpenvakuum)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.55 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 9.5\text{ Hz}$, $^3J = 5.5\text{ Hz}$, $^4J = 3.4\text{ Hz}$, 2H, H3,6), 7.22 (dd, $^3J = 5.5\text{ Hz}$, $^4J = 3.4\text{ Hz}$, 2H, H4,5), 4.05 (m, $^1J_{\text{PH}} = 209\text{ Hz}$, 4H, PH_2)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): -123.5 (s)

8.2.4 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+)₈-LH

4.90 g (25.0 mmol) (+)-8-Phenyldeltacyclan werden in 20 ml Cyclohexan unter Rückfluss erhitzt. Mit einem Tropftrichter gibt man langsam eine Lösung von 0.16 g (1.0 mmol) AIBN und 1.00 g (7.0 mmol) 1,2-Bisphosphanylbenzol in 20 ml THF zu. Nach 16 h Rückflusskochen werden die Lösungsmittel abgezogen, 50 ml Pentan zugegeben und auf -20 °C abgekühlt. Das in der Kälte ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt und durch erneute Kristallisation aus Ethanol gereinigt.

C₅₁H₅₀P₂: 724.90 g/mol

Ausbeute: 3.05 g (4.2 mol, 45 %)

Schmp.: 105-110 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.63-6.43 (m, 19H, Ar-H), 4.27 (m, ¹J_{PH} = 213.8 Hz, 1H, PH), 3.76-0.39 (m, 30H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -123.5 (s)

MS (FD, CH₂Cl₂): 724.3 [M]⁺, 530.3 [M-R]⁺ R = (+)-9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Rest

Elementaranalyse: C: 84.19 % (ber. 84.5 %), H: 7.25 % (ber. 6.95 %)

8.3 Synthese der Metallkomplexvorstufen

8.3.1 $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

In einem 500-ml-Rundkolben mit Hahn und Rückflusskühler werden 10.0 g (42.0 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 6.00 g (44.0 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 300 ml MeOH unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Nach 48 h Reaktionszeit kühlt man auf Raumtemperatur ab, filtriert das ausgefallene $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ über einen Büchnertrichter und wäscht dreimal mit 40 ml Diethylether. Das gewonnene rote Produkt ist für weitere Umsetzungen genügend rein, sodass eine weitere Reinigung durch Kristallisation aus CHCl_3 /Hexan nicht erforderlich ist.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Rh}_2$: 618.07 g/mol

Ausbeute: 9.73 g (15.8 mmol, 75 %)

Schmp.: > 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1.61 (s, 30H, CH_3)

MS (FD, CH_2Cl_2): 308.1 ($[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)]^+$, 100), 580.9 ($[\text{M-Cl}]^+$, 15)

Elementaranalyse: C: 38.75 % (ber. 38.86 %), H: 5.15 % (ber. 4.84 %)

8.3.2 $[(\text{Cp}^*\text{RhBr})_2(\mu\text{-Br})_2]$

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 10.0 g (0.10 mol) NaBr und 3.30 g (5.34 mmol) $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ in 100 ml Aceton suspendiert und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in

CH₂Cl₂ auf und filtriert über einen Büchnertrichter. Das Filtrat wird bis zur vollkommenen Trockenheit eingeengt. Zurück bleibt ein orangeroter Feststoff. Zur Vervollständigung des Halogenaustauschs wird dieser Vorgang mit dem so erhaltenen Rohprodukt dreimal wiederholt und liefert nach abschließender Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan orangerotes, analysenreines [(Cp*RhBr)₂(μ-Br)₂].

C₂₀H₃₀Br₄Rh₂: 795.88 g/mol

Ausbeute: 2.46 g (3.10 mmol, 58 %)

Schmp.: > 250 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1.73 (s, 30H, CH₃)

MS (FD, CH₂Cl₂): 398.1 [(Cp*RhBr₂)⁺, 100], 716.8 ([M-Br]⁺, 7)

Elementaranalyse: C: 30.29 % (ber. 30.18 %), H: 3.83 % (ber. 3.80 %)

8.3.3 [(Cp*RhI)₂(μ-I)₂]

2.00 g (3.24 mmol) [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und 5.00 g (33.0 mmol) NaI werden in einem 500-ml-Rundkolben mit Hahn und Rückflusskühler in 300 ml Aceton suspendiert. Nach 3 h Rückflusssochen wird im Eisbad gekühlt und über einen Büchnertrichter filtriert. Der milchig violette Rückstand wird erst mit viel Wasser und anschließend mit wenig Aceton gewaschen. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan liefert violettes [(Cp*RhI)₂(μ-I)₂]. Eine Wiederholung der Metathesereaktion ist nicht erforderlich, da der Halogenaustausch vollständig abläuft.

C₂₀H₃₀I₄Rh₂: 983.88 g/mol

Ausbeute: 2.58 g (2.62 mmol, 81%)

Schmp.: > 250 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1.99 (s, 30H, CH₃)

MS (FD, CH₂Cl₂): 492.1 ([Cp*RhI₂]⁺, 100), 856.9 ([M-I]⁺, < 1)

Elementaranalyse: C: 24.88 % (ber. 24.41 %), H: 3.16 % (ber. 3.07 %)

8.3.4 [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂]

10.0 g (25.7 mmol) IrCl₃·5H₂O und 5.00 g (36 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden analog Synthesevorschrift 8.3.1 umgesetzt. Kristallisation aus CHCl₃/Hexan liefert oranges [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂].

C₂₀H₃₀Cl₄Ir₂: 796.70 g/mol

Ausbeute: 6.97 g (8.75 mmol, 68 %)

Schmp.: > 250 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1.59 (s, 30H, CH₃)

MS (FD, CH₂Cl₂): 398.1 ([Cp*IrCl₂]⁺, 100), 760.9 ([M-Cl]⁺, < 5)

Elementaranalyse: C: 29.62 % (ber. 30.15 %), H: 3.60 % (ber. 3.80 %)

8.4 Synthese der Metallkomplexe mit dem Liganden (+)₈-LH

8.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Synthesevorschriften vieler der in diesem Kapitel beschriebenen Übergangsmetall-Verbindungen mit dem Liganden (+)₈-LH sind sehr ähnlich. Deshalb wird zunächst eine Allgemeine Arbeitsvorschrift vorgestellt, deren Procedere den Darstellungen des jeweiligen Diphosphankomplexes zu Grunde liegt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV):

In einem Schlenkrohr werden bei Raumtemperatur die jeweilige dimere Metallvorstufe und der Ligand (+)₈-LH in einem molaren Verhältnis von 1:2 vorgelegt und in 20 ml MeOH unter Rühren gelöst. Nach 30 min gibt man zur Einführung des gewünschten Gegenions das entsprechende Metathesereagens in 1.2-fachem molaren Überschuss (bezogen auf den Liganden (+)₈-LH) zu und rührt 2 h weiter. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Filtration über Celite und Filterflocken entfernt unlösliche Bestandteile und gibt eine klare Lösung aus der nach erneutem Abziehen des Solvens der entsprechende Metallkomplex in sehr guten Ausbeuten gewonnen wird.

Kleine Abweichungen von dieser Allgemeinen Arbeitsvorschrift, wie eine Erhöhung der verwendeten Solvensmengen, ein etwas größerer Überschuss an Metathesereagens oder geringfügige Verlängerung der Reaktionszeiten haben keine Einflüsse.

8.4.2 {Cp*RhCl[(+)₈-LH]}PF₆

188 mg (0.26 mmol) Diphosphanligand (+)₈-LH, 79 mg (0.13 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und 49 mg (0.30 mmol) Metathesereagens NH₄PF₆

werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (19 %), B (37 %), C (26 %) und D (18 %). Durch Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (B) gewonnen werden.

$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Rh}$: 1143.53 g/mol

Ausbeute: 281 mg (0.25 mmol, 96 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.44-4.25 (m, aliph. H), 1.64 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, Cp^*H A), 1.75 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, Cp^*H B), 1.84 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, Cp^*H C), 1.94 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, Cp^*H A), 5.44 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 361$ Hz, $J = 7.2$ Hz, PH C), 5.50 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 402$ Hz, $J = 6.6$ Hz, PH B), 5.62 (m, $^1J_{\text{PH}} = 391$ Hz, PH D), 6.22 (d, $^1J_{\text{PH}} = 373$ Hz, PH A), 6.16-8.02 (m, arom. H)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Diastereomer B: 0.82-4.19 (m, 30H, aliph. H), 1.85 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 15H, Cp^*H), 5.58 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 403$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1H, PH), 6.31-7.84 (m, 19H, arom. H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D: 41.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 36.2$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 133.9$ Hz, PRH A), 47.3 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 125.5$ Hz, PRH B), 48.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 32.0$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.4$ Hz, PRH C), 51.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 36.6$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 127.4$ Hz, PRH D), 60.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 131.2$ Hz, PR₂ B), 66.6 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 32.0$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 131.6$ Hz, PR₂ C), 78.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 36.6$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 127.4$ Hz, PR₂ D), 81.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 36.2$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.2$ Hz, PR₂ A), -144.2 (sept, PF_6)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) Diastereomer B: 46.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.9$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 125.7$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 403$ Hz), PRH), 59.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.9$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 131.2$ Hz, PR₂), -144.3 (sept, PF_6)

MS (ESI, CH₂Cl₂/CH₃CN): 997.5 ([K]⁺, 100), 1031.5 ([K-H+Cl]⁺, 35)

Elementaranalyse: C: 64.27 % (ber. 64.07 %), H: 5.74 % (ber. 5.74 %)

Drehwert Diastereomer **B**:

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +278$, $[\alpha]_{578}^{\text{RT}} = +324$, $[\alpha]_{546}^{\text{RT}} = +278$, $[\alpha]_{436}^{\text{RT}} = +1898$ (c = 0.108, CH₂Cl₂)

8.4.3 {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄

257 mg (0.35 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 106 mg (0.17 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und 43 mg (0.39 mmol) Metathesereagens NaBF₄ werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) zu {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen **A** (17 %), **B** (37 %), **C** (21 %) und **D** (25 %). Durch Übersichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von (S_{Rh},S_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BF₄ (**B**) gewonnen werden.

C₆₁H₆₅BClF₄P₂Rh: 1085.28 g/mol

Ausbeute: 346 mg (0.32 mmol, 93 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere **A/B/C/D** (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.36-4.33 (m, aliph. H), 1.70 (t, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, Cp*H **A**), 1.82 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H **B**), 1.90 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H **C**), 2.00 (t, ⁴J_{PH} = 2.8 Hz, Cp*H **D**), 5.54 (dd, ¹J_{PH} = 363 Hz, J = 7.1 Hz, PH **C**), 5.54 (dd, ¹J_{PH} = 403 Hz, J = 6.4 Hz, PH **B**), 5.67 (m, ¹J_{PH} = 392 Hz, PH **D**), 6.22-8.13 (m, arom. H); die PH-Signale sind überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer **B**: 0.71-4.11 (m, 30H, aliph. H), 1.78 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, 15H, Cp*H), 5.49 (dd, ¹J_{PH} = 402 Hz, J = 6.4 Hz, 1H, PH), 6.19-7.75 (m, 19H, arom. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere **A/B/C/D**: 41.7 (dd, ²J_{PP} = 36.2 Hz, ¹J_{PRh} = 133.5 Hz, PRH **A**), 47.1 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 125.9 Hz, PRH **B**), 48.7 (dd, ²J_{PP} = 32.2 Hz, ¹J_{PRh} = 132.2 Hz, PRH **C**), 51.4 (dd, ²J_{PP} = 36.8 Hz, ¹J_{PRh} = 127.2 Hz, PRH **D**), 60.3 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 131.6 Hz, PR₂ **B**), 66.5 (dd, ²J_{PP} = 32.2 Hz, ¹J_{PRh} = 131.8 Hz, PR₂ **C**), 78.3 (dd, ²J_{PP} = 36.8 Hz, ¹J_{PRh} = 127.2 Hz, PR₂ **D**), 81.9 (dd, ²J_{PP} = 36.2 Hz, ¹J_{PRh} = 127.8 Hz, PR₂ **A**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) **B**: 47.1 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 125.9 Hz (¹J_{PH} = 403 Hz), PRH), 60.1 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 131.6 Hz, PR₂)

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂/NBA): 997.2 ([K]⁺, 100)

Elementaranalyse: C: 67.22 % (ber. 67.51 %), H: 6.16 % (ber. 6.04 %)

Drehwert Diastereomer **B**:

[α]_D^{RT} = +252, [α]₅₇₈^{RT} = +315, [α]₅₄₆^{RT} = +284, [α]₄₃₆^{RT} = +914 (c = 0.080, CH₂Cl₂)

8.4.4 {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄

203 mg (0.28 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 87 mg (0.14 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhCl)₂(μ-Cl)₂] und 120 mg (0.35 mmol) Metathesereagens NaBPh₄ werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu {Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen **A** (18 %), **B** (42 %), **C** (19 %) und **D** (21 %). Durch Übersichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von (*S*_{Rh},*R*_P)-{Cp*RhCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ (**A**) gewonnen werden.

C₈₅H₈₅BCIP₂Rh: 1317.70 g/mol

Ausbeute: 367 mg (0.28 mmol, quantitativ)

Schmp.: > 160 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.48-4.26 (m, aliph. H), 1.48 (t, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, Cp*H A), 1.56 (t, ⁴J_{PH} = 2.9 Hz, Cp*H B), 1.59 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H), 1.73 (t, ⁴J_{PH} = 2.9 Hz, Cp*H), 5.04 (dd, ¹J_{PH} = 351 Hz, J = 7.5 Hz, PH D), 5.49 (dd, ¹J_{PH} = 405 Hz, J = 5.9 Hz, PH B), 5.59 (m, ¹J_{PH} = 393 Hz, PH C), 5.82 (d, ¹J_{PH} = 358 Hz, PH A), 6.12-7.84 (m, aromat. H); die PH-Signale sind teilweise überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer A: 0.47-4.21 (m, 30H, aliph. H), 1.43 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, 15H, Cp*H), 5.76 (d, ¹J_{PH} = 358 Hz, 1H, PH), 6.08-7.84 (m, 39H, aromat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D: 43.5 (dd, ²J_{PP} = 36.2 Hz, ¹J_{PRh} = 135.0 Hz, PRH A), 46.5 (dd, ²J_{PP} = 34.6 Hz, ¹J_{PRh} = 125.3 Hz, PRH B), 49.9 (dd, ²J_{PP} = 31.9 Hz, ¹J_{PRh} = 132.9 Hz, PRH C), 51.6 (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 127.0 Hz, PRH D), 61.2 (dd, ²J_{PP} = 34.6 Hz, ¹J_{PRh} = 130.4 Hz, PR₂ B), 67.8 (dd, ²J_{PP} = 31.9 Hz, ¹J_{PRh} = 131.4 Hz, PR₂ C), 78.7 (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 126.6 Hz, PR₂ D), 82.1 (dd, ²J_{PP} = 36.2 Hz, ¹J_{PRh} = 127.0 Hz, PR₂ A)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomer A: 43.4 (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 135.8 Hz (¹J_{PH} = 358 Hz), PRH), 82.1 (dd, ²J_{PP} = 36.6 Hz, ¹J_{PRh} = 127.0 Hz, PR₂)

MS (ESI, CH₃CN): 997.5 ([K]⁺, 100)

Elementaranalyse: C: 75.98 % (ber. 77.48 %), H: 6.98 % (ber. 6.50 %)

8.4.5 $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

254 mg (0.33 mmol) Diphosphanligand $(+)\delta\text{-LH}$, 132 mg (0.17 mmol) der dimeren Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{RhBr})_2(\mu\text{-Br})_2]$ und 36 mg (0.22 mmol) Metathesereagens NH_4PF_6 werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) zu $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (48 %), B (34 %), C (13 %) und D (5 %). Durch Übersichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten sowohl prismatische Kristalle von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (B) als auch stäbchenförmige Kristalle von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (A) gewonnen werden.

$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{BrF}_6\text{P}_3\text{Rh}$: 1187.89 g/mol

Ausbeute: 380 mg (0.32 mmol, 97 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.36-4.24 (m, aliph. H), 1.70 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, Cp^*H A), 1.84 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, Cp^*H B), 1.93 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, Cp^*H C), 2.02 (t, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, Cp^*H D), 5.34 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 359$ Hz, $J = 6.8$ Hz, PH C), 5.79 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 404$ Hz, $J = 7.2$ Hz, PH B), 6.20 (d, $^1J_{\text{PH}} = 372$ Hz, PH A), 6.22-8.13 (m, aromat. H); die PH-Signale sind überlagert und nicht vollständig auswertbar.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Diastereomer A: 0.52-4.23 (m, 30H, aliph. H), 1.73 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 15H, Cp^*H), 6.27 (d, $^1J_{\text{PH}} = 373$ Hz, 1H, PH), 7.11-8.12 (m, 19H, aromat. H)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Diastereomer B: 0.68-4.06 (m, 30H, aliph. H), 1.88 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 15H, Cp^*H), 5.83 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 403$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 1H, PH), 6.29-7.69 (m, 19H, aromat. H)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D: 42.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 134.3$ Hz, PRH A), 42.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 126.6$ Hz, PRH B), 46.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.6$ Hz, PRH C), 47.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.9$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.6$ Hz, PRH D), 60.1 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.4$ Hz, PR₂ B), 64.5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 30.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.0$ Hz, PR₂ C), 78.7 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 35.9$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.2$ Hz, PR₂ D), 81.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 128.9$ Hz, PR₂ A), -143.7 (sept, PF_6)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) A: 42.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 134.3$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 373$ Hz), PRH), 81.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 129.1$ Hz, PR₂), -143.7 (sept PF_6)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) B: 42.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 126.3$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 403$ Hz), PRH), 59.9 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 34.3$ Hz, $^1J_{\text{PRh}} = 132.3$ Hz, PR₂), -143.8 (sept, PF_6)

MS (PI-LSIMS, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBA}$): 1043.5 ($[\text{K}]^+$, 100)

Elementaranalyse: C: 60.55 % (ber. 61.68 %), H: 5.46 % (ber. 5.52 %)

8.4.6 $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$

208 mg (0.29 mmol) Diphosphanligand $(+)\delta\text{-LH}$, 114 mg (0.14 mmol) der dimeren Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{RhBr})_2(\mu\text{-Br})_2]$ und 22 mg (0.20 mmol) Metathesereagens NaBF_4 werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (40 %), B (42 %), C (11 %) und D (7 %). Durch Übersichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$ (B) gewonnen werden.

$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{BBrF}_4\text{P}_2\text{Rh}$: 1129.73 g/mol

Ausbeute: 308 mg (0.27 mmol, 95 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.41-4.28 (m, aliph. H), 1.75 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, Cp*H A), 1.91 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, Cp*H B), 2.02 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H C), 6.24-8.26 (m, arom. H); alle PH-Signale sind überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer B: 0.75-4.15 (m, 30H, aliph. H), 1.91 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, 15H, Cp*H), 5.83 (dd, ¹J_{PH} = 404 Hz, J = 6.4 Hz, 1H, PH), 6.24-8.26 (m, 19H, arom. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D: 41.7 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 133.1 Hz, PRH A), 42.6 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 126.5 Hz, PRH B), 45.3 (dd, ²J_{PP} = 30.5 Hz, ¹J_{PRh} = 132.0 Hz, PRH C), 47.6 (dd, ²J_{PP} = 36.0 Hz, ¹J_{PRh} = 128.4 Hz, PRH D), 60.2 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 132.5 Hz, PR₂ B), 64.4 (dd, ²J_{PP} = 30.5 Hz, ¹J_{PRh} = 132.4 Hz, PR₂ C), 78.5 (dd, ²J_{PP} = 36.0 Hz, ¹J_{PRh} = 128.4 Hz, PR₂ D), 81.4 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 129.3 Hz, PR₂ A)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) B: 42.7 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 126.5 Hz (¹J_{PH} = 404 Hz), PRH), 59.9 (dd, ²J_{PP} = 34.3 Hz, ¹J_{PRh} = 132.5 Hz, PR₂)

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂/NBA): 1043.4 ([K]⁺, 100), 962.4 ([K-Br]⁺, 10)

Elementaranalyse: C: 64.28 % (ber. 64.85 %), H: 5.67 % (ber. 5.80 %)

Drehwert Diastereomer B:

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +288$, $[\alpha]_{578}^{\text{RT}} = +333$, $[\alpha]_{546}^{\text{RT}} = +348$, $[\alpha]_{436}^{\text{RT}} = +636$ (c = 0.165, CH₂Cl₂)

8.4.7 {Cp*RhBr[(+)_δ-LH]}BPh₄

205 mg (0.28 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 113 mg (0.14 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhBr)₂(μ-Br)₂] und 57 mg (0.17 mmol) Metathesereagens NaBPh₄ werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) be-

schrieben zu $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (13 %), B (58 %), C (18 %) und D (11 %). Durch Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ (B) und $(R_{\text{Rh}}, R_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ (C) im Verhältnis von 1.6:1 B/C gewonnen werden.

C₈₅H₈₅BBrP₂Rh: 1362.15 g/mol

Ausbeute: 94 mg (0.26 mmol, 94 %)

Schmp.: > 170 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.43-4.20 (m, aliph. H), 1.49 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, Cp*H B), 1.60 (t, ⁴J_{PH} = 3.0 Hz, Cp*H), 1.63 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H C), 1.77 (t, ⁴J_{PH} = 2.9 Hz, Cp*H), 4.84 (dd, ¹J_{PH} = 350 Hz, J = 6.7 Hz, PH C), 5.77 (d, ¹J_{PH} = 355 Hz, PH B), 5.85 (m, ¹J_{PH} = 393 Hz, PH D), 6.10-7.90 (m, aromat. H); die PH-Signale sind überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere B/C (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.42-4.18 (m, aliph. H), 1.51 (t, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, Cp*H B), 1.67 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, Cp*H C), 5.00 (dd, ¹J_{PH} = 352 Hz, J = 6.7 Hz, PH C), 5.98 (d, ¹J_{PH} = 359 Hz, PH B), 6.24-8.26 (m, aromat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D: 42.1 (dd, ²J_{PP} = 34.0 Hz, ¹J_{PRh} = 125.9 Hz, PRH A), 43.9 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 136.2 Hz, PRH B), 47.2 (dd, ²J_{PP} = 30.5 Hz, ¹J_{PRh} = 132.8 Hz, PRH C), 47.6 (dd, ²J_{PP} = 35.5 Hz, ¹J_{PRh} = 128.2 Hz, PRH D), 61.1 (dd, ²J_{PP} = 34.0 Hz, ¹J_{PRh} = 131.6 Hz, PR₂ A), 65.7 (dd, ²J_{PP} = 30.5 Hz, ¹J_{PRh} = 132.0 Hz, PR₂ C), 78.9 (dd, ²J_{PP} = 35.5 Hz, ¹J_{PRh} = 127.8 Hz, PR₂ D), 81.4 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 128.6 Hz, PR₂ B)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) B/C: 43.2 (dd, ²J_{PP} = 35.1 Hz, ¹J_{PRh} = 136.2 Hz (¹J_{PH} = 359 Hz), PRH B), 46.8 (dd, ²J_{PP} = 30.5 Hz, ¹J_{PRh} = 132.8 Hz (¹J_{PH} = 352 Hz), PRH C),

65.4 (dd, $^2J_{PP} = 30.5$ Hz, $^1J_{PRh} = 132.0$ Hz, PR₂ C), 81.4 (dd, $^2J_{PP} = 35.1$ Hz, $^1J_{PRh} = 128.6$ Hz, PR₂ B)

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂/NBA): 1043.3 ([K]⁺, 100), 962.4 ([K-Br]⁺, 15)

Elementaranalyse: C: 75.07 % (ber. 74.95 %), H: 6.33 % (ber. 6.29 %)

Drehwert Diastereomere B/C:

$[\alpha]_D^{RT} = +173$, $[\alpha]_{578}^{RT} = +192$, $[\alpha]_{546}^{RT} = +192$, $[\alpha]_{436}^{RT} = +423$ (c = 0.260, CH₂Cl₂)

8.4.8 {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄

200 mg (0.28 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 136 mg (0.14 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*RhI)₂(μ-I)₂] und 120 mg (0.35 mmol) Metathesereagens NaBPh₄ werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) zu {Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (5 %), B (3 %), C (85 %) und D (7 %). Durch Übersichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von (S_{Rh},S_P)-{Cp*RhI[(+)_δ-LH]}BPh₄ (C) gewonnen werden.

C₈₅H₈₅BIP₂Rh: 1409.15 g/mol

Ausbeute: 350 mg (0.25 mmol, 90 %)

Schmp.: > 170 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.44-4.31 (m, aliph. H), 1.66 (t, $^4J_{PH} = 3.2$ Hz, Cp*H C), 5.84 (d, $^1J_{PH} = 349$ Hz, PH C), 6.14-8.01 (m, arom. H); die Signale für PH und Cp* sind überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer C: 0.43-4.19 (m, 30H, aliphat. H), 1.60 (t, ⁴J_{PH} = 3.2 Hz, 15H, Cp*H), 5.81 (d, ¹J_{PH} = 349 Hz, 1H, PH), 6.75-8.00 (m, 39H, aromat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D: 35.5 (dd, ²J_{PP} = 32.4 Hz, ¹J_{PRh} = 127.4 Hz, PRH A), 41.8 (dd, ²J_{PP} = 34.0 Hz, ¹J_{PRh} = 129.3 Hz, PRH B), 43.5 (dd, ²J_{PP} = 32.8 Hz, ¹J_{PRh} = 136.6 Hz (¹J_{PH} = 349 Hz), PRH C), 44.8 (dd, ²J_{PP} = 28.2 Hz, ¹J_{PRh} = 132.4 Hz, PRH D), 62.1 (dd, ²J_{PP} = 32.4 Hz, ¹J_{PRh} = 133.1 Hz, PR₂ A), 64.3 (dd, ²J_{PP} = 28.2 Hz, ¹J_{PRh} = 132.8 Hz, PR₂ D), 79.1 (dd, ²J_{PP} = 34.0 Hz, ¹J_{PRh} = überlagert, PR₂ B), 80.4 (dd, ²J_{PP} = 32.8 Hz, ¹J_{PRh} = 129.7 Hz, PR₂ C)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) C: 43.3 (dd, ²J_{PP} = 32.8 Hz, ¹J_{PRh} = 136.6 Hz (¹J_{PH} = 349 Hz), PRH), 80.3 (dd, ²J_{PP} = 32.8 Hz, ¹J_{PRh} = 129.7 Hz, PR₂)

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂/NBA): 1089.3 ([K]⁺, 100), 962.3 ([K-I]⁺, 20)

Elementaranalyse: C: 70.77 % (ber. 72.04 %), H: 6.15 % (ber. 6.25 %)

Drehwert Diastereomer C:

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +288$, $[\alpha]_{578}^{\text{RT}} = +356$, $[\alpha]_{546}^{\text{RT}} = +390$, $[\alpha]_{436}^{\text{RT}} = +898$ (c = 0.148, CH₂Cl₂)

8.4.9 {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆

153 mg (0.21 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 83 mg (0.10 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂] und 53 mg (0.32 mmol) Metathesereagens NH₄PF₆ werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (37 %), B (3 %), C (51 %) und D (9 %). Durch Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von (S_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}PF₆ (C) gewonnen werden.

C₆₁H₆₅ClF₆IrP₃: 1232.75 g/mol

Ausbeute: 235 mg (0.19 mmol, 92 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere **A**/**B**/**C**/**D** (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.45-4.28 (m, aliph. H), 1.68 (t, ⁴J_{PH} = 2.1 Hz, Cp*H **A**), 1.81 (t, ⁴J_{PH} = 2.1 Hz, Cp*H **C**), 1.98 (t, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, Cp*H **D**), 5.17 (dd, ¹J_{PH} = 413 Hz, J = 9.1 Hz, PH **C**), 5.34 (m, ¹J_{PH} = 398 Hz, PH **D**), 6.22 (d, ¹J_{PH} = 395 Hz, PH **A**), 6.23-8.05 (m, arom. H); die PH- und Cp*H-Signale sind teilweise überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer **C**: 0.86-4.12 (m, 30H, aliph. H), 1.84 (t, ⁴J_{PH} = 2.1 Hz, 15H, Cp*H), 5.18 (dd, ¹J_{PH} = 413 Hz, J = 9.1 Hz, 1H, PH), 6.29-7.78 (m, 19H, arom. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere **A**/**B**/**C**/**D**: 7.4 (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz (¹J_{PH} = 395 Hz), PRH **A**), 17.4 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PRH **B**), 18.7 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz (¹J_{PH} = 413 Hz), PRH **C**), 23.2 (d, ²J_{PP} = 9.5 Hz (¹J_{PH} = 398 Hz), PRH **D**), 26.1 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PR₂ **C**), 30.7 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PR₂ **B**), 46.7 (d, ²J_{PP} = 9.5 Hz, PR₂ **D**), 48.3 (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz, PR₂ **A**), -143.7 (sept, PF₆)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) **C**: 18.7 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz (¹J_{PH} = 413 Hz), PRH), 26.1 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PR₂), -144.3 (sept, PF₆)

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂/NBA): 1087.6 ([K]⁺, 100)

Elementaranalyse: C: 59.37 % (ber. 59.43 %), H: 5.62 % (ber. 5.31 %)

Drehwert Diastereomer **C**:

[α]_D^{RT} = +144, [α]₅₇₈^{RT} = +153, [α]₅₄₆^{RT} = +189 (c = 2.00, CHCl₃)

8.4.10 {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄

63 mg (0.09 mmol) Diphosphanligand (+)_δ-LH, 35 mg (0.04 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂] und 45 mg (0.13 mmol) Metathesereagens NaBPh₄ werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu {Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (31 %), B (6 %), C (44 %) und D (19 %). Durch Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion konnten Kristalle von (R_{Ir},S_P)-{Cp*IrCl[(+)_δ-LH]}BPh₄ (A) gewonnen werden.

C₈₅H₈₅BClIrP₂: 1407.01 g/mol

Ausbeute: 116 mg (0.08 mmol, 95 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D (soweit diastereomerenspezifische Zuordnungen möglich sind, werden sie angegeben): 0.35-4.26 (m, aliph. H), 1.52 (bs, Cp*H A), 1.61 (bs, Cp*H C), 1.77 (bs, Cp*H D), 5.13 (dd, ¹J_{PH} = 414 Hz, J = 9.0 Hz, PH C), 5.29 (m, ¹J_{PH} = 407 Hz, PH D), 5.92 (d, ¹J_{PH} = 382 Hz, PH A), 6.07-7.86 (m, aromat. H); die PH- und Cp*H-Signale sind teilweise überlagert und nicht vollständig auswertbar.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) Diastereomer A: 0.50-4.26 (m, 30H, aliph. H), 1.50 (t, ⁴J_{PH} = 2.1 Hz, 15H, Cp*H), 5.80 (d, ¹J_{PH} = 379 Hz, 1H, PH), 6.83-7.82 (m, 39H, aromat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃) Diastereomere A/B/C/D: 8.7 (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz (¹J_{PH} = 382 Hz), PRH A), 18.0 (d, ²J_{PP} = 6.1 Hz, PRH B), 18.1 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz (¹J_{PH} = 414 Hz), PRH C), 22.9 (d, ²J_{PP} = 9.5 Hz (¹J_{PH} = 409 Hz), PRH D), 26.3 (d, ²J_{PP} = 6.1 Hz, PR₂ C), 31.1 (d, ²J_{PP} = 6.5 Hz, PR₂ B), 46.6 (d, ²J_{PP} = 9.5 Hz, PR₂ D), 48.6 (d, ²J_{PP} = 11.4 Hz, PR₂ A)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) A: 8.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.4$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 379$ Hz), PRH), 48.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.4$ Hz, PR_2)

MS (PI-LSIMS, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBA}$): 1087.5 ($[\text{K}]^+$, 100)

Elementaranalyse: C: 71.56 % (ber. 72.35 %), H: 6.35 % (ber. 6.18 %)

Drehwert Diastereomer A:

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +101$, $[\alpha]_{578}^{\text{RT}} = +105$, $[\alpha]_{546}^{\text{RT}} = 120$ ($c = 2.00$, CHCl_3)

8.4.11 $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

405 mg (0.56 mmol) Ligand $(+)\delta\text{-LH}$, 165 mg (0.27 mmol) der dimeren Metallvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ und 109 mg (0.67 mmol) Metathesereagens NH_4PF_6 werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen vier diastereomere Verbindungen A (19 %), B (5 %), C (8 %) und D (68 %).

$\text{C}_{61}\text{H}_{64}\text{ClF}_6\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}$: 1140.68 g/mol

Ausbeute: 573 mg (0.50 mmol, 93 %)

Schmp.: > 160 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D: 0.29-4.49 (m, aliph. H), 6.33-7.75 (m, arom. H); die PH-Signale sind wegen Überlagerungen nicht auswertbar.

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) Diastereomere A/B/C/D: 44.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 38.1$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 377$ Hz), PRH A), 54.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.8$ Hz, PRH B), 58.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.6$ Hz, PRH C), 61.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 35.7$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 405$ Hz), PRH D), 71.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.6$ Hz, PR_2 C), 72.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 35.7$ Hz, PR_2 D), 84.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.8$ Hz, PR_2 B), 91.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 38.1$ Hz, PR_2 A), -142.2 (sept, PF_6)

MS (ESI, MeOH/CH₂Cl₂): 995.3 ([K]⁺, 100), 861.3 ([K-(η^6 -*p*-^{*i*}PrC₆H₄Me)]⁺, 55)

Elementaranalyse: C: 64.57 % (ber. 64.23 %), H: 5.60 % (ber. 5.67 %)

8.4.12 [(+)₈-LH]Mo(CO)₄

138 mg (0.41 mmol) (η^6 -C₆H₅CH₃)Mo(CO)₃ und 359 mg (0.50 mmol) (+)₈-LH werden in 20 ml Acetonitril suspendiert und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, bis am nächsten Tag eine leicht gelbliche, fast klare Lösung entstanden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen schwach ockerfarbigen Rückstand, der in wenig Benzol aufgenommen und mit C₆H₆/PE (1:1) auf einer 10 cm langen Kieselgelsäule eluiert wird. Abermaliges Entfernen des Solvens liefert farbloses [(+)₈-LH]Mo(CO)₄ in einem Diastereomerenverhältnis A:B von 74:26. Aus einer Benzollösung konnten Einkristalle von (*S*_P)-[(+)₈-LH]Mo(CO)₄ (A) gewonnen werden.

C₅₅H₅₀MoO₄P₂: 932.83 g/mol

Ausbeute: 70.3 mg (0.075 mmol, 18 %)

Schmp.: > 235 °C (Zersetzung)

IR (KBr): ν_{CO} [cm⁻¹] = 2040s, 1995s, 1985m, 1965s

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Diastereomere A/B: 0.29-4.16 (m, aliph. H), 5.34 (dt, ¹J_{PH} = 321 Hz, J = 9.1 Hz, PH B), 5.63 (dt, ¹J_{PH} = 320 Hz, J = 5.5 Hz, PH A), 6.06-7.41 (m, arom. H)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) Diastereomer A: 0.29-4.15 (m, 30H, aliph. H), 5.63 (dt, ¹J_{PH} = 320 Hz, J = 5.5 Hz, 1H, PH), 6.07-7.38 (m, 19H, arom. H)

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6) Diastereomere A/B: 27.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.4$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 320$ Hz), PRH A), 32.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 7.2$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 321$ Hz), PRH B), 68.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.4$ Hz, PR_2 A), 69.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 7.2$ Hz, PR_2 B)

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6) Diastereomer A: 27.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.4$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 320$ Hz), PRH), 68.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.4$ Hz, PR_2)

MS (FD, CH_2Cl_2): 934.7 ($[\text{M}]^+$, 100), 906.7 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 25)

Elementaranalyse: C: 70.14 % (ber. 70.89 %), H: 5.33 % (ber. 5.40 %)

Drehwert Diastereomer A:

$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +175$, $[\alpha]_{578}^{\text{RT}} = +217$, $[\alpha]_{546}^{\text{RT}} = +242$, $[\alpha]_{436}^{\text{RT}} = +375$ ($c = 0.300$, CH_2Cl_2)

8.5 Synthese der Metallkomplexe mit dem Liganden (+)-Norphos

Die Synthese der Halbsandwich-Verbindungen mit dem optisch aktiven Diphosphanliganden (+)-Norphos verläuft ähnlich den Darstellungen der Komplexe mit (+) $_{\delta}$ -LH. Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (Kapitel 8.4.1) mit einer geringfügigen Verkürzung der Reaktionszeit auf 1.5 h.

8.5.1 $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$

332 mg (0.72 mmol) Diphosphanligand (+)-Norphos, 206 mg (0.33 mmol) der dimeren Metallvorstufe $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ und 166 mg (1.02 mmol) Metathesereagens NH_4PF_6 werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen zwei diastereomere Verbindungen A (R_{Rh}) und B (S_{Rh}) im Verhältnis 49:51. Durch

Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion erhält man das kristalline Quasiracemat (R_{Rh})- / (S_{Rh})-{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆.

C₄₁H₄₃ClF₆P₃Rh: 881.05 g/mol

Ausbeute: 546 mg (0.62 mmol, 94 %)

Schmp.: > 185 °C (Zersetzung)

NMR-Spektroskopie:

Zur Auswertung werden Spektren des kristallinen Quasiracemats (R_{Rh})- / (S_{Rh})-{Cp*RhCl[(+)-Norphos]}PF₆ herangezogen. Die diastereomerenspezifische Zuordnung der Protonen und Phosphoratome des Ligandengerüsts wird in runden Klammern angegeben. Die Nummerierung entspricht der in Abbildung 6.1.8 (siehe Kapitel 6.1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0.33 (d, ²J_{H7H8} = 8.9 Hz, H7 (R_{Rh})), 1.44 (t, ⁴J_{PH} = 3.6 Hz, Cp*H (S_{Rh})), 1.45 (t, ⁴J_{PH} = 3.6 Hz, Cp*H(R_{Rh})), 1.59 (bd, ²J_{H7H8} = 8.9 Hz, H8 (R_{Rh})), 1.66 (bd, ²J_{H7H8} = 8.8 Hz, H7 (S_{Rh})), 1.88 (bd, ²J_{H7H8} = 8.8 Hz, H8 (S_{Rh})), 2.71 (bs, H4 (R_{Rh})), 2.74 (m, H2 (S_{Rh})), 2.97 (bs, H4 (S_{Rh})), 3.09 (bs, H3 (R_{Rh})), 3.14 (m, H1 (R_{Rh})), 3.17 (bs, H3 (S_{Rh})), 3.39 (m, H2 (R_{Rh})), 3.88 (m, H1 (S_{Rh})), 5.05 (dd, ³J_{H5H6} = 5.5 Hz, ³J_{H5H3} = 2.8 Hz, H5 (S_{Rh})), 5.77 (dd, ³J_{H5H6} = 5.6 Hz, ³J_{H5H3} = 2.8 Hz, H5 (R_{Rh})), 5.89 (dd, ³J_{H5H6} = 5.5 Hz, ³J_{H6H4} = 3.2 Hz, H6 (S_{Rh})), 6.48 (dd, ³J_{H5H6} = 5.6 Hz, ³J_{H6H4} = 3.2 Hz, H6 (R_{Rh})), 7.05-7.84 (m, arom. H (R_{Rh}) und (S_{Rh}))

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 24.6 (dd, ²J_{PP} = 50.0 Hz, ¹J_{PRh} = 138.9 Hz, P1 (R_{Rh})), 25.6 (dd, ²J_{PP} = 48.8 Hz, ¹J_{PRh} = 138.8 Hz, P2 (S_{Rh})), 42.0 (dd, ²J_{PP} = 50.0 Hz, ¹J_{PRh} = 131.6 Hz, P2 (R_{Rh})), 42.6 (dd, ²J_{PP} = 48.8 Hz, ¹J_{PRh} = 131.6 Hz, P1 (S_{Rh})), -143.8 (sept, PF₆ (R_{Rh}) und (S_{Rh}))

MS (PI-LSIMS, CH₂Cl₂): 735.2 ([K]⁺, 100), 700.2 ([K-Cl]⁺, 25)

Elementaranalyse: C: 55.71 % (ber. 55.89 %), H: 4.75 % (ber. 4.92 %)

8.5.2 {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆

147 mg (0.32 mmol) Diphosphanligand (+)-Norphos, 121 mg (0.15 mmol) der dimeren Metallvorstufe [(Cp*IrCl)₂(μ-Cl)₂] und 82 mg (0.50 mmol) Metathesereagens NH₄PF₆ werden wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV (siehe Kapitel 8.4.1) beschrieben zu {Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ umgesetzt. Bei der Synthese entstehen zwei diastereomere Verbindungen A (*R*_{Ir}) und B (*S*_{Ir}) im Verhältnis 58:42. Durch Überschichten einer Acetonlösung des Produkts mit n-Hexan und langsame Diffusion erhält man das kristalline Quasiracemat (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆.

C₄₁H₄₃ClF₆IrP₃: 970.36 g/mol

Ausbeute: 279 mg (0.29 mmol, 96 %)

Schmp.: > 190 °C (Zersetzung)

NMR-Spektroskopie:

Zur Auswertung werden Spektren des kristallinen Quasiracemats (*R*_{Ir})- / (*S*_{Ir})-{Cp*IrCl[(+)-Norphos]}PF₆ herangezogen. Die diastereomerenspezifische Zuordnung der Protonen und Phosphoratome des Ligandengerüsts wird in runden Klammern angegeben. Die Nummerierung entspricht der in Abbildung 6.1.8 (siehe Kapitel 6.1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0.33 (d, ²J_{H7H8} = 9.1 Hz, H7 (*R*_{Ir})), 1.47 (t, ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, Cp*H (*S*_{Ir})), 1.48 (t, ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, Cp*H(*R*_{Ir})), 1.74 (d, ²J_{H7H8} = 8.8 Hz, H7 (*R*_{Ir})), 1.81 (bd, ²J_{H7H8} = 9.1 Hz, H8 (*R*_{Ir})), 2.11 (bd, ²J_{H7H8} = 8.8 Hz, H8 (*S*_{Ir})), 2.69 (bs, H4 (*R*_{Ir})), 2.76 (m, H2 (*S*_{Ir})), 2.98 (bs, H4 (*S*_{Ir})), 3.09 (bs, H3 (*R*_{Ir})), 3.17 (m, H1 (*R*_{Ir})), 3.17 (bs, H3 (*S*_{Ir})), 3.39 (m, H2 (*R*_{Ir})), 3.88 (m, H1 (*S*_{Ir})), 5.01 (dd, ³J_{H5H6} = 5.5 Hz, ³J_{H5H3} = 2.8 Hz, H5 (*S*_{Ir})), 5.84 (dd, ³J_{H5H6} = 5.5 Hz, ³J_{H5H3} = 2.8 Hz, H5 (*R*_{Ir})), 5.89 (dd, ³J_{H5H6} = 5.5 Hz, ³J_{H6H4} = 3.3 Hz, H6 (*S*_{Ir})), 6.50 (dd, ³J_{H5H6} = 5.6 Hz, ³J_{H6H4} = 3.3 Hz, H6 (*R*_{Ir})), 7.02-7.84 (m, aromat. H (*R*_{Ir}) und (*S*_{Ir}))

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): -7.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, P1 (R_{Ir})), -6.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1$ Hz, P2 (S_{Ir})), 6.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, P2 (R_{Ir})), 7.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 30.1$ Hz, P1 (S_{Ir})), -143.8 (sept, PF_6 (S_{Ir}) und (R_{Ir}))

MS (PI-LSIMS, CH_2Cl_2): 825.3 ($[\text{K}]^+$, 100), 790.3 ($[\text{K-Cl}]^+$, 7)

Elementaranalyse: C: 49.91 % (ber. 50.75 %), H: 4.53 % (ber. 4.47 %)

8.6 Katalysen

8.6.1 Enantioselektive Transferhydrierung

8.6.1.1 Standardkatalyseansatz

8.57 μmol der zu testenden Diphosphankomplexe werden unter Stickstoff in 16.29 ml abs. 2-Propanol in einem thermostatisierten ($T = 28$ °C) Katalysegefäß gelöst. Zum Start der Reaktion werden 0.20 ml (1.72 mmol) abs. Acetophenon und 0.86 ml (8.60 μmol) einer 0.01 M Lösung von KO^tBu in 2-Propanol mit einer EPPENDORF-Pipette zugegeben. Nach 15 h wird die Katalyse durch Zugabe von 0.30 ml (0.03 mol) einer 0.10 M Lösung von Essigsäure in 2-Propanol gestoppt. Nach vorsichtigem Abziehen des Lösungsmittels in einer Kugelrohrdestille wird das Produktgemisch durch Kugelrohrdestillation bei 3-4 Torr und 50-60 °C von Katalysator- und Basenrückständen als farblose Flüssigkeit abgetrennt und zur Kontrolle ausgewogen.

8.6.1.2 Analytik

Das Destillat wird mit Methylenchlorid in einen 10-ml-Messkolben überführt und bis zum Eichstrich aufgefüllt. 1.2 ml dieser Stammlösung werden mit 0.80 ml Methylenchlorid und 20 mg Biphenyl als internem Standard in ein Probengläschen gegeben. Zur Bestimmung der Ausbeute und des Enantiomerenüberschusses werden 0.10 μl der Probe in den Gaschromatographen injiziert.

Gaschromatograph: FISIONS 8130
Injektor: Split, 250 °C
Detektor: FID (H₂), 250 °C
Trärgas: Helium
Ofentemperatur: 113 °C, isotherm
Säule: CP-Chirasil-Dex-CB (Fa. CHROMPACK), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm

Retentionszeiten:	Acetophenon	3.8 min
	(<i>R</i>)-1-Phenylethanol	7.3 min
	(<i>S</i>)-1-Phenylethanol	7.9 min
	Biphenyl	17.3 min

Die Enantiomerenüberschüsse werden berechnet nach:

$$ee[\%] = \frac{|I_{(R)} - I_{(S)}|}{I_{(R)} + I_{(S)}} \cdot 100 \% \quad (I \equiv \text{Integral})$$

Die Ausbeutebestimmung erfolgt über Korrelation der Peakflächen mit dem eingewogenen internen Standard Biphenyl.

8.6.2 Addition von Nitromethan an Pyruvat – die Henry-Reaktion

8.6.2.1 Standardkatalyseansatz

In einem mit Stickstoff gesättigten Schlenkrohr werden 18.1 mg (0.05 mmol) Cu(OTf)₂ und 0.05 mmol des zu testenden Liganden vorgelegt und in 2.00 ml Nitromethan unter Rühren gelöst. Nach 1 h bringt man mit einer EPPENDORF-Pipette 56 µl (0.50 mmol) Ethylpyruvat ein und startet die Reaktion durch Zugabe von 7 µl (0.05 mmol) NEt₃. Die Katalyse wird nach 18 h durch Filtration der Reaktionslösung mit Et₂O über Kieselgel gestoppt. Die Lösung wird vorsichtig eingengt und der verbleibende Rückstand über

eine kurze Säule mit Kieselgel (10% Et₂O in CH₂Cl₂) eluiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine schwach gelbe, leicht ölige Flüssigkeit.

8.6.2.2 Analytik

Der ölige Rückstand wird mit Methylenchlorid in einen 5-ml-Messkolben überführt und bis zum Eichstrich aufgefüllt. 1.0 ml der Stammlösung werden mit 1.0 ml Methylenchlorid und 10-15 mg Biphenyl als internem Standard in ein Probengläschen gegeben. Zur Bestimmung der Ausbeute und des Enantiomerenüberschusses werden 0.02 µl der Probe in den Gaschromatographen injiziert.

Methode 1 (Ausbeute):

Gaschromatograph: HEWLETT-PACKARD HP 5890 A

Injektor: Split, 250 °C

Detektor: FID (H₂), 300 °C

Trärgas: Wasserstoff

Ofentemperatur: 80 °C, isotherm

Säule: Rt-ZB1 (Fa. RESTEK), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.32 mm,
0.25 mm Filmdicke

Retentionszeiten:	2-Hydroxy-2-methyl-3-nitropropansäureethylester	1.5 min
	Biphenyl	3.5 min

Methode 2 (Ausbeute und Enantiomerenüberschüsse):

Gaschromatograph: HEWLETT-PACKARD HP 5890 A

Injektor: Split, 250 °C

Detektor: FID (H₂), 250 °C

Trärgas: Wasserstoff

Ofentemperatur: 100 °C, isotherm

Säule: Rt-βDEX cst (Fa. RESTEK), Länge 30 m, Innendurchmesser
0.32 mm, 0.25 mm Filmdicke

Retentionszeiten:	Pyruvat	1.4 min
	Biphenyl	15.7 min
	(<i>S</i>)-2-Hydroxy-2-methyl-3-nitropropansäureethylester	31.4 min
	(<i>R</i>)-2-Hydroxy-2-methyl-3-nitropropansäureethylester	33.0 min

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den Peaks der beiden Enantiomere wurde der Literatur [93] entnommen.

Die Enantiomerenüberschüsse werden berechnet nach:

$$ee[\%] = \frac{|I_{(R)} - I_{(S)}|}{I_{(R)} + I_{(S)}} \cdot 100 \% \quad (I \equiv \text{Integral})$$

Die Ausbeutebestimmung erfolgt über Korrelation der Peakflächen mit dem eingewogenen internen Standard Biphenyl.

9 ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird zunächst der zweizählige Chelatdiphosphan-Ligand P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+)_δ-LH in einer mehrstufigen Synthese aufgebaut. Anschließend werden mit diesem neue, optisch aktive Halbsandwich-Verbindungen dargestellt (Abbildung 9.1).

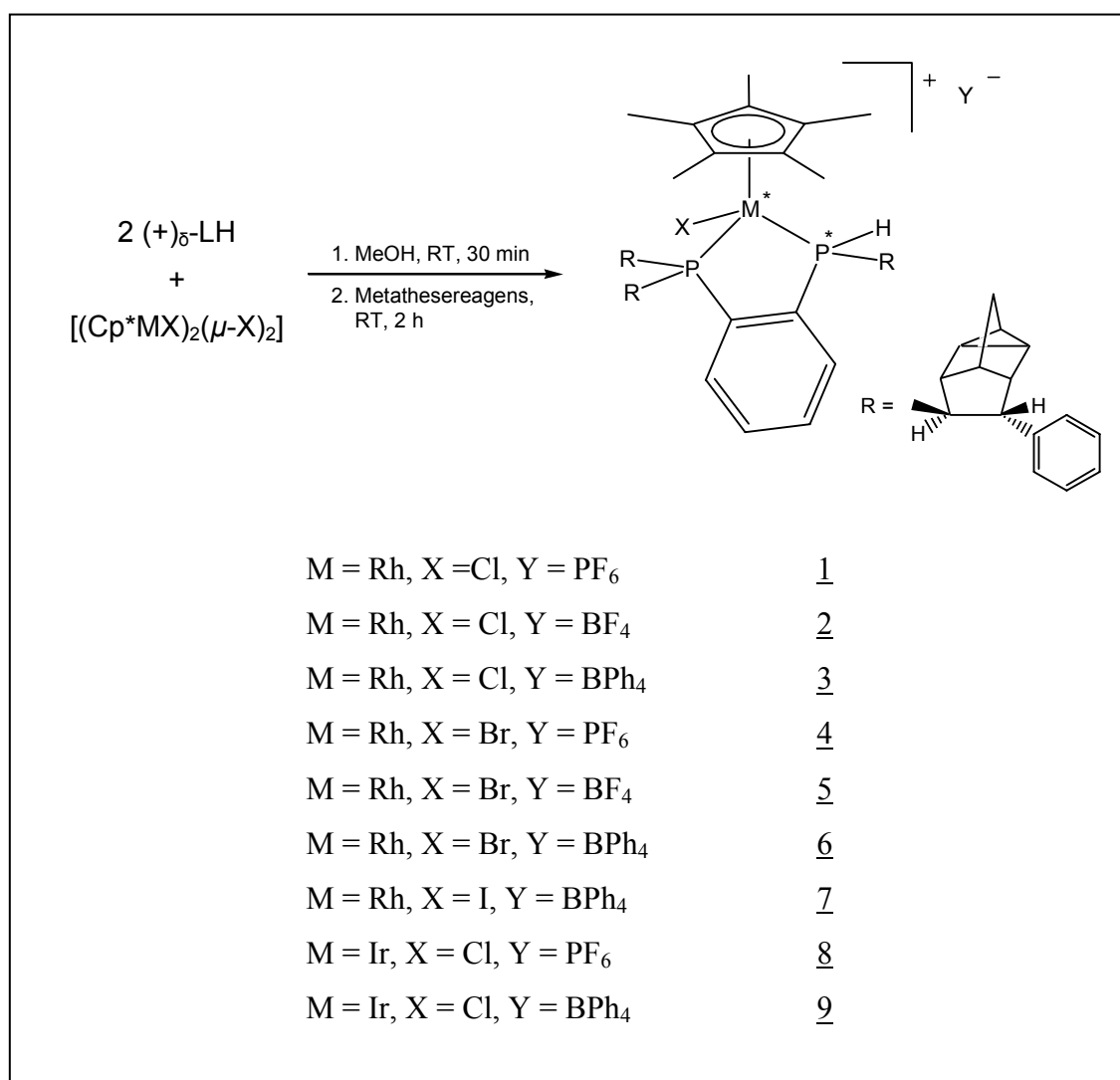


Abbildung 9.1: Halbsandwich-Verbindungen mit dem Chelatdiphosphan-Liganden (+)_δ-LH.

Bei der Synthese entstehen vier Diastereomere, die sich sowohl am Metallzentrum als auch am asymmetrisch substituierten Phosphor in ihren Konfigurationen unterscheiden

können. Durch fraktionierte Kristallisation gelingt es, Einkristalle folgender Diastereomere zu erhalten und deren absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen: (S_{Rh}, S_P) -1, (S_{Rh}, S_P) -2, (S_{Rh}, R_P) -3, (R_{Rh}, S_P) -4, (S_{Rh}, S_P) -4, (S_{Rh}, S_P) -5, (S_{Rh}, S_P) -6, (R_{Rh}, R_P) -6, (S_{Rh}, S_P) -7, (S_{Ir}, S_P) -8 und (R_{Ir}, S_P) -9.

Die neuen Halbsandwich-Verbindungen mit $(+)\delta$ -LH können durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Aus den ^{31}P -NMR-Spektren der zunächst erhaltenen Mischungen lassen sich die zu einem Diastereomer gehörenden Signalaare sowie deren jeweiliger prozentualer Anteil bestimmen. Darüber hinaus ist eine Unterscheidung der Signale des chiralen und des achiralen Phosphoratoms eines Diastereomers durch protonengekoppelte ^{31}P -NMR-Experimente möglich. Die ^{31}P -NMR-Spektren der durch fraktionierte Kristallisation isolierten Diastereomere, die nur ein Signalaar zeigen, erlauben es, den entsprechenden Peaks in den ^{31}P -NMR-Spektren der zunächst erhaltenen Mischungen die absolute Konfiguration zuzuordnen. Im Falle der Rhodium-Brom-Verbindungen $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ gelingt dies für alle vier Diastereomere (Abbildung 9.2).

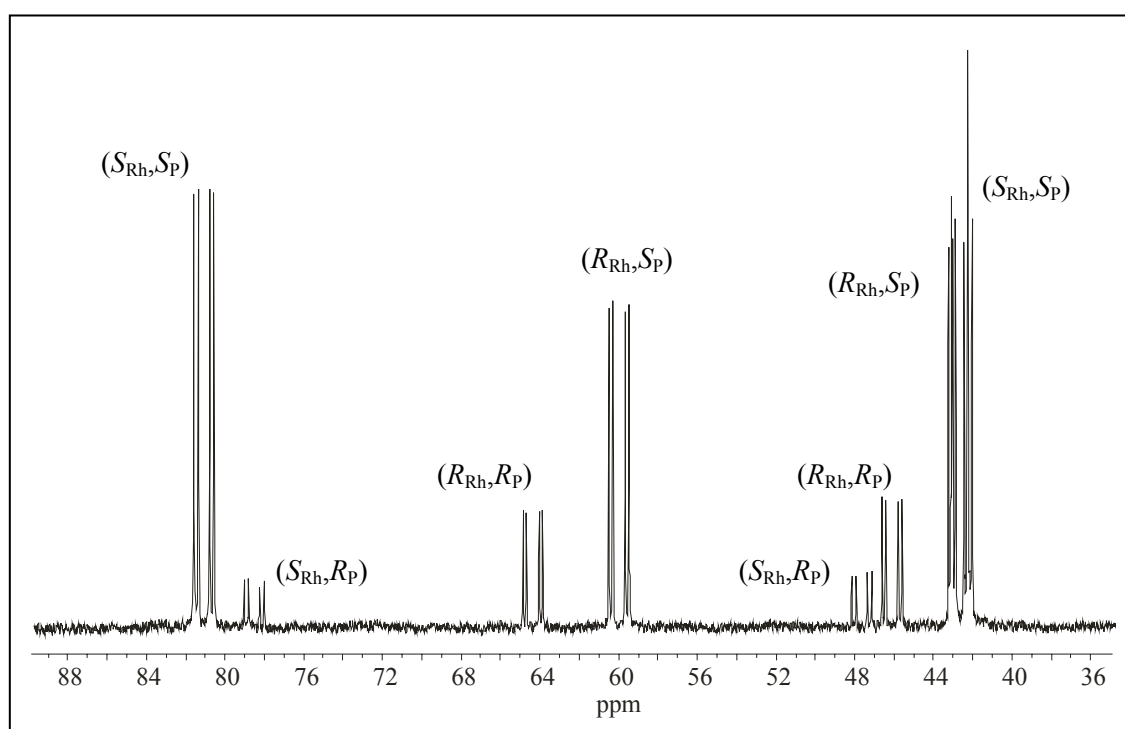


Abbildung 9.2: Diastereomerenspezifische Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale am Beispiel von $\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ in CDCl_3 .

Bei $\{\text{Cp}^*\text{MX}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I ; $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ und BPh_4) handelt es sich, wie Abbildung 9.3 exemplarisch zeigen soll, um typische Vertreter von Halbsandwich-Verbindungen mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie. Aufgrund der

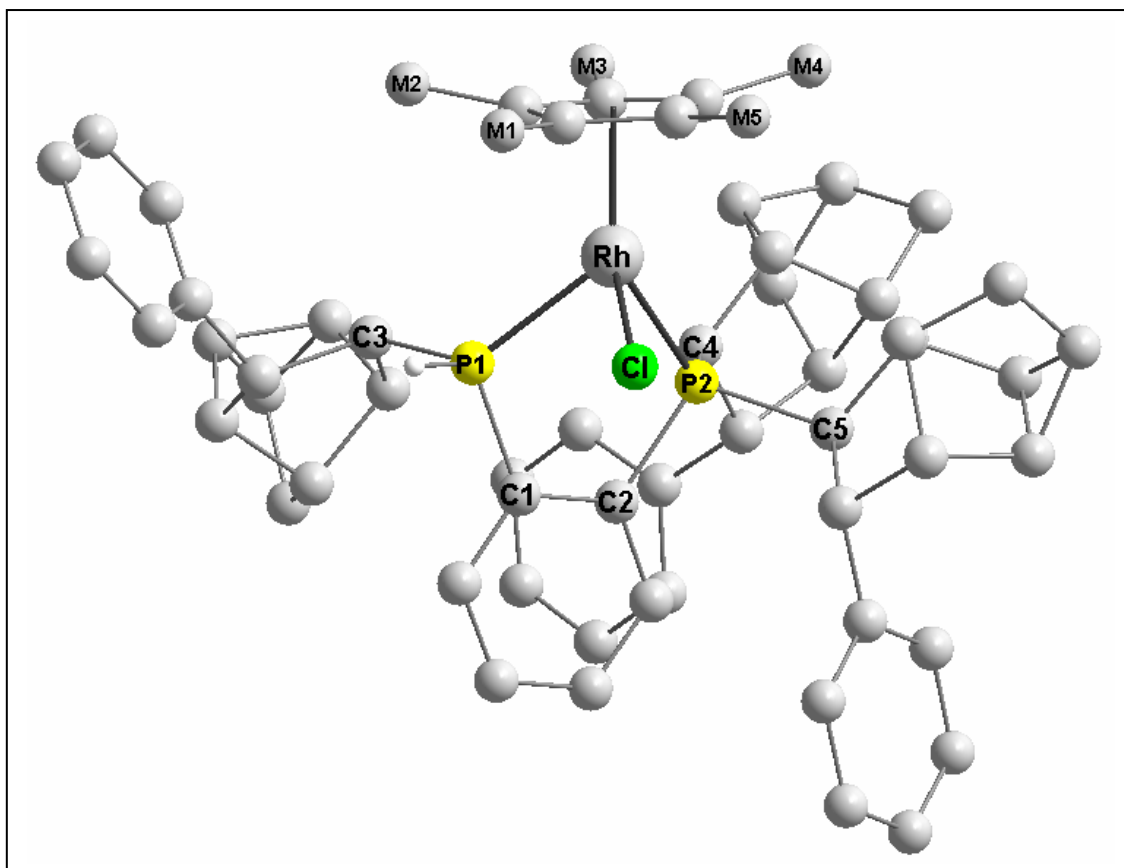


Abbildung 9.3: Molekülstruktur von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (**1**) – Darstellung des Kations ohne Wasserstoffatome bis auf P-H.

Röntgenstrukturdaten konnte gezeigt werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der helikalen Chiralität der Chelatringe in $\{\text{Cp}^*\text{MX}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ und der Konfiguration des Liganden unabhängig von der des Metalls besteht. Die Diastereomere mit (S_{P}) -Konfiguration liegen in δ -helikaler und die mit (R_{P}) -Konfiguration in λ -helikaler Konformation vor.

Untersuchungen zur Komplexstabilität ergaben, dass es sich bei $\{\text{Cp}^*\text{MX}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{Y}$ um äußerst konfigurationsstabile Halbsandwich-Verbindungen handelt. Erst nach sieben Tagen Verweilzeit einer NMR-Probenlösung (CDCl_3) im Thermostaten bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ konnte bei $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-1}$ die Bildung des am Phosphor entgegengesetzt konfigurierten Diastereomers beobachtet werden.

Neben den pseudotetraedrisch koordinierten Halbsandwich-Komplexen (1 bis 9) wurden mit dem Diphosphanliganden $(+)\delta$ -LH die ebenfalls pseudotetraedrisch koordinierte Ruthenium-Halbsandwichverbindung $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (10) und der oktaedrische Molybdänkomplex $[(+)\delta\text{-LH}]\text{Mo}(\text{CO})_4$ (11) dargestellt. Durch Kristallisation gelang es, Einkristalle des Molybdäncarbonylderivats zu erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich dabei um das (S_P)-konfigurierte Diastereomer von $[(+)\delta\text{-LH}]\text{Mo}(\text{CO})_4$ handelte.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Rhodium- und Iridium-Halbsandwichverbindungen mit dem diastereomerenreinen Chelatliganden $(+)\text{-Norphos}$ dargestellt (Abbildung 9.4).

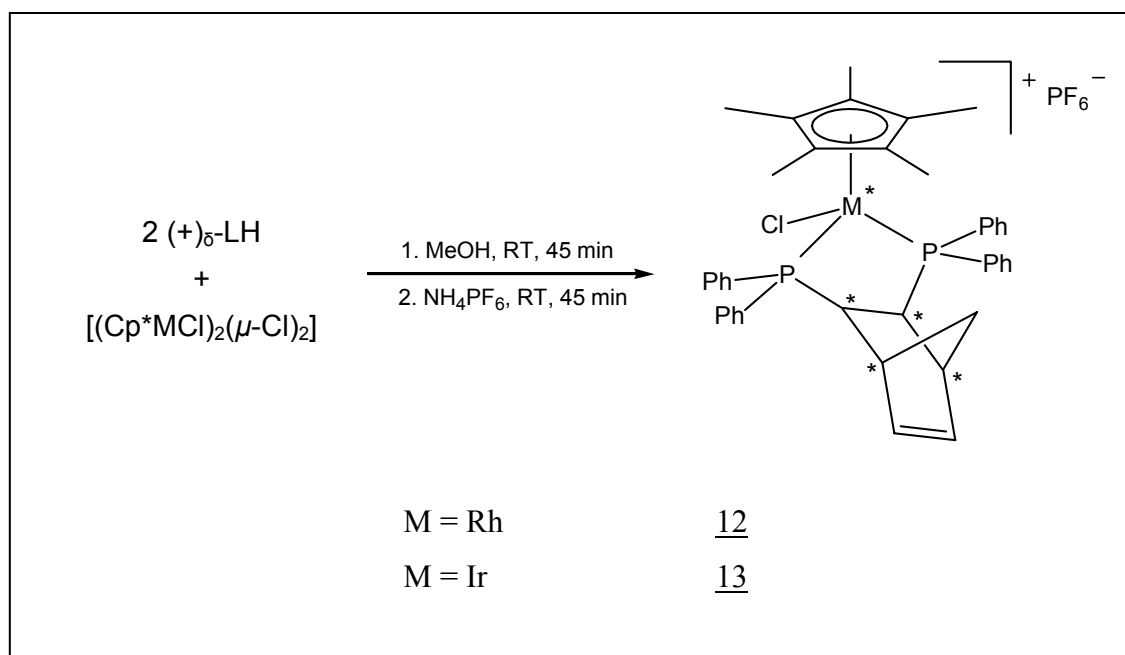


Abbildung 9.4: Halbsandwich-Verbindungen mit dem Chelatdiphosphan-Liganden $(+)\text{-Norphos}$.

Bei der Synthese entstehen zwei Diastereomere mit entgegengesetzter Metallkonfiguration. Durch Kristallisation konnten Einkristalle von $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ (12) und $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\text{-Norphos}]\}\text{PF}_6$ (13) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalysen brachten ein erstaunliches Ergebnis zu Tage (Abbildung 9.5). Beide Halbsandwich-Verbindungen, 12 und 13, kristallisieren als Quasiracemat mit einer 1:1-Verteilung ihrer

Diastereomere in der Elementarzelle. Begünstigt wird diese ungewöhnliche Anordnung in der asymmetrischen Einheit durch stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen.

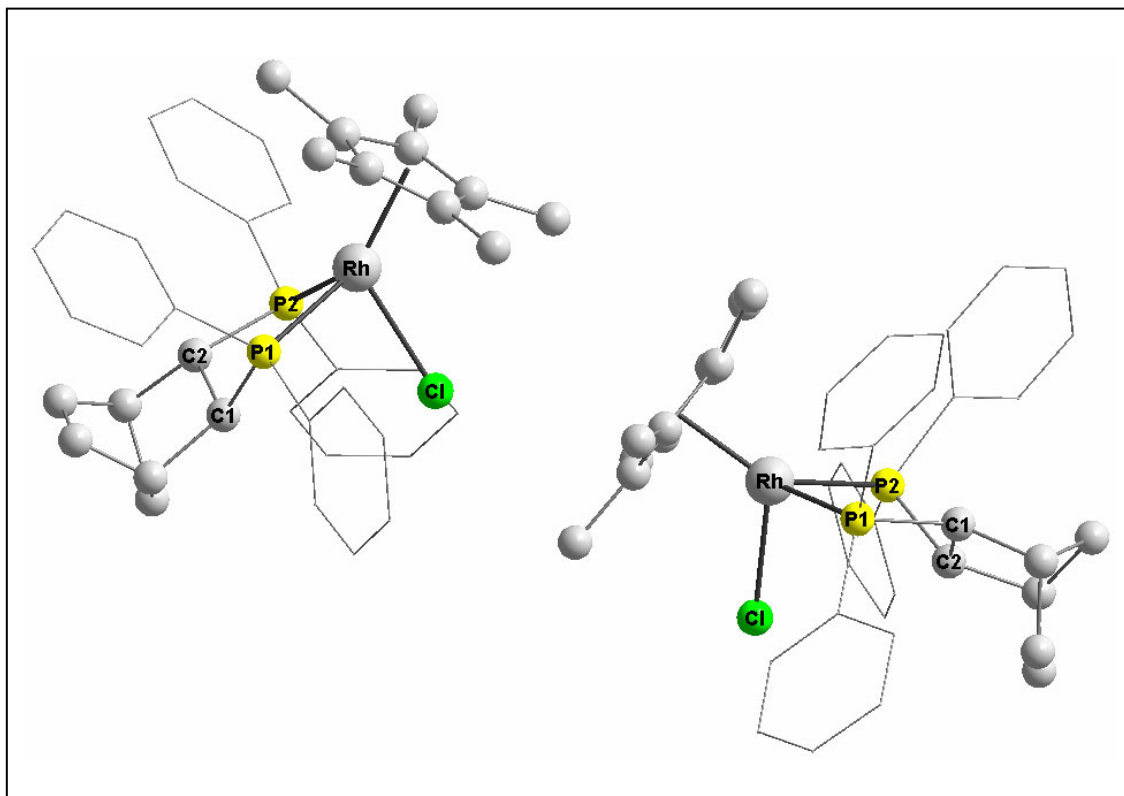


Abbildung 9.5: Molekülstruktur von (R_{Rh}) - / (S_{Rh}) - $\{Cp^*RhCl[(+)-Norphos]\}PF_6$ (11) – Darstellung der Kationen ohne Wasserstoffatome.

Da sich die zwei Diastereomere von $\{Cp^*RhCl[(+)-Norphos]\}PF_6$ und $\{Cp^*IrCl[(+)-Norphos]\}PF_6$ durch Kristallisation nicht trennen lassen, ist die Zuordnung der Signale in den ^{31}P - und 1H -NMR-Spektren zunächst nicht möglich. Durch 2D-NMR-Experimente (COSY, ROESY und ^{31}P - 1H -Korrelation) und eine Verknüpfung der daraus resultierenden Ergebnisse mit den Röntgenstrukturen der Halbsandwich-Verbindungen und NMR-Daten aus der Literatur kann jedoch eine exakte Zuordnung der Phosphoratome und Wasserstoffe am Ligandengerüst vorgenommen werden.

Im letzten Teil der Arbeit werden die katalytischen Eigenschaften der Halbsandwich-Verbindungen mit dem Chelatdiphosphan-Liganden $(+)_\delta$ -LH in der enantioselektiven Transferhydrierung (Abbildung 9.6) sowie der Einsatz von NN- und PP-Chelatliganden in der kupferkatalysierten Addition von Nitromethan an Ethylpyruvat (Henry-Reaktion) untersucht (Abbildung 9.7).

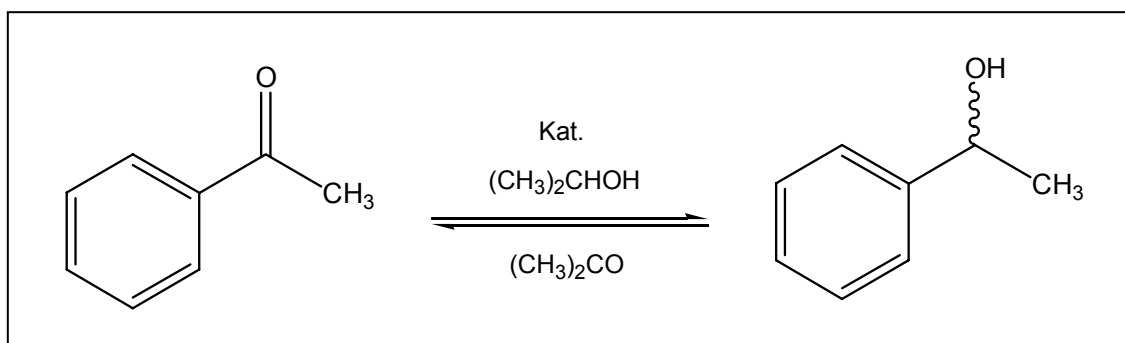


Abbildung 9.6: Acetophenon-Isopropanol-Modellsystem der enantioselektiven Transferhydrierung.

In einem ersten Screening wird die katalytische Aktivität der Halbsandwich-Verbindungen in der Transferhydrierung exemplarisch an nicht diastereomerenreinem $\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (**1**) und $\{(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$ (**10**) getestet. Mit diesen werden bei nur geringen Enantiomerenüberschüssen Umsätze von 5 bzw. 65 % erzielt.

In der kupferkatalysierten Addition von Nitromethan an Ethylpyruvat (Henry-Reaktion) wurde bisher vor allem der Einsatz von Bisoxazolinliganden eingehend untersucht. Mit

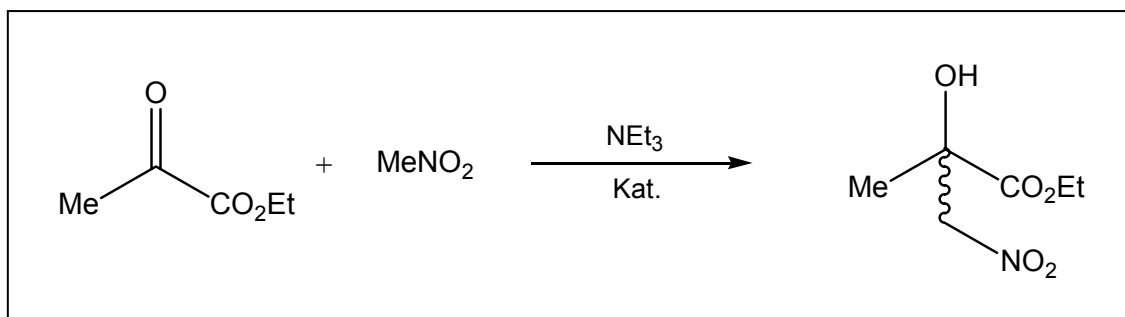


Abbildung 9.7: Schematische Darstellung der kupferkatalysierten Addition von Nitromethan an Pyruvat (Henry-Reaktion).

diesen sind in jüngster Vergangenheit sowohl hohe Umsätze als auch hohe Enantiomerenüberschüsse erreicht worden. Von Interesse ist, ob sich diese guten Katalyseergebnisse auch mit PP-Liganden $((+)\delta\text{-LH}$ und $(+)\text{-Norphos}$) oder anderen NN-Liganden (Pybox) erzielen lassen. Die Chelatdiphosphan-Liganden $(+)\delta\text{-LH}$ und $(+)\text{-Norphos}$ lieferten in beiden Fällen eine nahezu racemische Produktverteilung und Ausbeuten von 24 bzw. 34 %. Mit Pybox wurden Umsätze bis 77 % und Enantiomerenüberschüsse von maximal 5.6 % ee erhalten.

10 ANHANG

10.1 Kristallographische Daten

Die Vermessung der Einkristalle erfolgte auf einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH, Darmstadt (Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073$ Å; Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Hilfe der Software SIR-97 und SHELXS-97 gelöst und verfeinert [98,99].

10.1.1 Halbsandwich-Verbindungen mit (+) δ -LH – Bindungsparameter symmetrieunabhängiger Ionenpaare in den Elementarzellen

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde durch Röntgenstrukturanalyse in zwei Fällen, bei (S_{Rh}, S_P) -{Cp*RhBr[(+) δ -LH]}BPh₄ und (R_{Ir}, S_P) -{Cp*IrCl[(+) δ -LH]}BPh₄, die Anwesenheit von zwei symmetrieunabhängigen Ionenpaaren in einer Elementarzelle festgestellt. Da ihre Bindungsparameter keine großen Abweichungen voneinander zeigen sind in Kapitel 4.7.2 und 4.10.2 nur die Bindungslängen und -winkel für ein Ionenpaar angegeben. Aus Gründen der Vollständigkeit werden an dieser Stelle die Bindungsparameter des anderen aufgeführt.

10.1.1.1 Bindungsparameter von (S_{Rh}, S_P) -{Cp*RhBr[(+) δ -LH]}BPh₄

Tabelle 10.1.1 gibt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des zweiten symmetrieunabhängigen Kations in der Elementarzelle von (S_{Rh}, S_P) -{Cp*RhBr[(+) δ -LH]}BPh₄ wieder.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Rh</u> [°]:	
Rh – P1	2.280(4)	P1 – Rh – P2	83.97(1)
Rh – P2	2.354(2)	P2 – Rh – Br	87.75(0)
Rh – Cp* _{Mittelpunkt}	1.890(1)	Br – Rh – P1	88.91(1)
Rh – Br	2.525(1)		
b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	110.35(0)	C2 – P2 – C4	104.78(1)
C3 – P1 – H1	100.26(1)	C4 – P2 – C5	114.69(1)
H1 – P1 – C1	104.11(0)	C5 – P2 – C2	102.90(1)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:		f) <u>Auslenkungen der Methylgruppen</u> [°]:	
C1 – C2 – P2 – P1	-6.94(1)	M1	3.26(1)
		M2	5.29(2)
		M3	10.75(1)
g) <u>Gemittelte Bindungslängen</u> [Å]:		M4	3.76(1)
C _{Ring} – C _{Ring}	1.454	M5	6.15(1)
Rh – C _{Ring}	2.259		

Tabelle 10.1.1: Bindungslängen und -winkel von $(S_{Rh}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ – zweites symmetrieeunabhängiges Kation in der Elementarzelle.

10.1.1.2 Bindungsparameter von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$

Tabelle 10.1.2 gibt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des zweiten symmetrieeunabhängigen Kations in der Elementarzelle von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4$ wieder.

a) <u>Bindungslängen</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel an Ir</u> [°]:	
Ir – P1	2.263(6)	P1 – Ir – P2	84.17(17)
Ir – P2	2.327(6)	P2 – Ir – Cl	86.39(15)
Ir – Cp* _{Mittelpunkt}	1.849(2)	Cl – Ir – P1	88.94(14)
Ir – Cl	2.398(4)		

b) <u>Bindungswinkel an P1</u> [°]:		c) <u>Bindungswinkel an P2</u> [°]:	
C1 – P1 – C3	110.88(66)	C2 – P2 – C4	103.97(65)
C3 – P1 – H1	-----	C4 – P2 – C5	114.94(62)
H1 – P1 – C1	-----	C5 – P2 – C2	103.69(63)
e) <u>Diederwinkel</u> [°]:		f) <u>Auslenkungen der Methylgruppen</u> [°]:	
C1 – C2 – P2 – P1	-8.57(95)	M1	4.72(156)
		M2	7.70(162)
		M3	11.92(149)
g) <u>Gemittelte Bindungslängen</u> [Å]:		M4	2.56(164)
C _{Ring} – C _{Ring}	1.416	M5	7.07(167)
Ir – C _{Ring}	2.206		

Tabelle 10.1.2: Bindungslängen und -winkel von $(R_{Ir}, S_P)\text{-}\{Cp^*IrCl[(+)\delta\text{-LH}]\}BPh_4$ – zweites symmetrieeunabhängiges Kation in der Elementarzelle.

10.1.2 Kristallstrukturdaten von $(S_P)\text{-}[(+)\delta\text{-LH}]\text{Mo(CO)}_4$

Summenformel	$C_{55}H_{50}MoOP_2$
Molmasse [g/mol]	932.83
Farbe und Habitus der Kristalle	farblose Prismen
Größe [mm × mm × mm]	$0.36 \times 0.28 \times 0.24$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.1641(4), 11.5681(5), 34.2577(16)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	4, 4424.3(3), 1.401
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.417
F(000)	1936
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.12-25.89

Gemessene Reflexe, unabhängig	57790, 8573 ($R_{\text{int}} = 0.0686$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	7165
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min -0.293, max 0.676
$R_1 [I > 2\sigma_I]$, $wR_2 [I > 2\sigma_I]$	0.0319, 0.0716

10.1.3 Kristallstrukturdaten von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Rh}$
Molmasse [g/mol]	1143.40
Farbe und Habitus der Kristalle	orange Prismen
Größe [mm × mm × mm]	$0.40 \times 0.32 \times 0.24$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	11.1641(4), 11.5681(5), 34.2577(16)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90, 90, 90
Z, V [\AA^3], $d_{\text{ber}} [\text{g/cm}^3]$	4, 5279.2(4), 1.439
Absorptionskoeffizient $\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.527
F(000)	2368
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich $\Theta [^\circ]$	2.41-25.91
Gemessene Reflexe, unabhängig	50297, 10249 ($R_{\text{int}} = 0.0310$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	9690
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min -0.267, max 0.643
$R_1 [I > 2\sigma_I]$, $wR_2 [I > 2\sigma_I]$	0.0292, 0.0720

10.1.4 Kristallstrukturdaten von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{BClF}_4\text{P}_2\text{Rh}$
Molmasse [g/mol]	1085.15
Farbe und Habitus der Kristalle	gelborange Prismen

Größe [mm × mm × mm]	0.56 × 0.46 × 0.38
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	18.443(4), 13.1227(9), 21.3209(11)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	4, 5160.2(5), 1.397
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.499
F(000)	2256
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.90-25.83
Gemessene Reflexe, unabhängig	72679, 9909 ($R_{\text{int}} = 0.0779$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	9411
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.552, max 1.052
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0317, 0.0799

10.1.5 Kristallstrukturdaten von ($S_{\text{Rh}}, R_{\text{P}}$)-{Cp*RhCl[(+) δ -LH]}BPh₄

Summenformel	C ₈₅ H ₈₅ BClP ₂ Rh
Molmasse [g/mol]	1317.64
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.24 × 0.20 × 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I 2
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	29.5904(11), 15.5790(6), 32.5698(13)
α , β , γ [°]	90, 93.458(5), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	8, 14987.0(10), 1.168
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.348
F(000)	5536
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.96-25.31
Gemessene Reflexe, unabhängig	50612, 27100 ($R_{\text{int}} = 0.0510$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	18264

Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min -0.301, max 0.864
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0460, 0.0960

10.1.6 Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}, S_P) -{Cp* $\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]$ }PF₆

Summenformel	C ₆₁ H ₆₅ BrF ₆ P ₃ Rh
Molmasse [g/mol]	1187.85
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Prismen
Größe [mm × mm × mm]	unbekannt
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	13.4752(7), 18.1940(11), 21.8958(13)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 90, 90
Z, V [\AA^3], d_{ber} [g/cm ³]	4, 5368.2(4), 1.470
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.212
F(000)	2440
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.86-25.85
Gemessene Reflexe, unabhängig	71932, 10320 ($R_{\text{int}} = 0.0360$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	10000
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min -0.343, max 0.580
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0234, 0.0612

10.1.7 Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P) -{Cp* $\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]$ }PF₆·C₃H₆O

Summenformel	C ₆₁ H ₆₅ BrF ₆ P ₃ Rh, C ₃ H ₆ O
Molmasse [g/mol]	1245.94
Farbe und Habitus der Kristalle	gelborange Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.25 × 0.12 × 0.11
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21

Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.0680(6), 14.7164(9), 17.8126(9)
α , β , γ [°]	90, 107.112(6), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	2, 2772.9(3), 1.492
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.179
F(000)	1284
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.76-25.84
Gemessene Reflexe, unabhängig	21666, 10622 ($R_{\text{int}} = 0.0596$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	7832
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.447, max 0.861
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0452, 0.0921

10.1.8 Kristallstrukturdaten von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BF}_4$

Summenformel	C ₆₁ H ₆₅ BBrF ₄ P ₂ Rh
Molmasse [g/mol]	1128.40
Farbe und Habitus der Kristalle	gelborange Stäbchen
Größe [mm × mm × mm]	0.54 × 0.15 × 0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	13.1505(8), 18.4765(11), 23.3123(18)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	4, 5178.4(6), 1.447
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.218
F(000)	2323
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.90-25.84
Gemessene Reflexe, unabhängig	70906, 9913 ($R_{\text{int}} = 0.0518$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	8735
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.580, max 0.518
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0398, 0.0668

10.1.9 Kristallstrukturdaten von (S_{Rh}, S_P)-{Cp* $\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}$ BPh₄

Summenformel	2 (C ₈₅ H ₈₅ BBrP ₂ Rh)
Molmasse [g/mol]	2727.18
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Stäbchen
Größe [mm × mm × mm]	0.60 × 0.10 × 0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.7563(9), 17.2076(11), 36.096(4)
α , β , γ [°]	90, 93.718(11), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	2, 7286.8(11), 1.242
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.870
F(000)	2840
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.74-25.82
Gemessene Reflexe, unabhängig	35258, 20123 ($R_{\text{int}} = 0.058$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	12332
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.588, max 1.040
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0464, 0.0898

10.1.10 Kristallstrukturdaten von (R_{Rh}, R_P)-{Cp* $\text{RhBr}[(+)\delta\text{-LH}]\}$ BPh₄

Summenformel	C ₈₅ H ₈₅ BBrP ₂ Rh
Molmasse [g/mol]	1362.09
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Stäbchen
Größe [mm × mm × mm]	0.50 × 0.04 × 0.02
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I 2
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	29.5900(13), 15.5978(6), 32.7185(14)
α , β , γ [°]	90, 93.165(5), 90

Z, V [\AA^3], d_{ber} [g/cm^3]	8, 15077.8(11), 1.199
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.841
F(000)	5672
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.91-20.00
Gemessene Reflexe, unabhängig	21248, 13788 ($R_{\text{int}} = 0.0714$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	10203
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	min -0.248, max 0.721
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0439, 0.0858

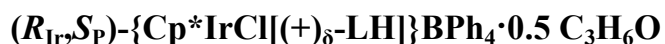
10.1.11 Kristallstrukturdaten von $(S_{\text{Rh}}, S_{\text{P}})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{RhI}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{BPh}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{85}\text{H}_{85}\text{BIP}_2\text{Rh}, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Molmasse [g/mol]	1467.17
Farbe und Habitus der Kristalle	orange Stäbchen
Größe [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.50 \times 0.22 \times 0.04$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	11.8220(8), 17.1569(9), 35.950(3)
α, β, γ [$^\circ$]	90, 85.582, 90
Z, V [\AA^3], d_{ber} [g/cm^3]	4, 7270.0(9), 1.340
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.751
F(000)	3040
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.86-25.81
Gemessene Reflexe, unabhängig	54948, 23657 ($R_{\text{int}} = 0.0952$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	13842
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	min -1.687, max 1.135
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0524, 0.1080

10.1.12 Kristallstrukturdaten von $(S_{Ir}, S_P)\text{-}\{\text{Cp}^*\text{IrCl}[(+)\delta\text{-LH}]\}\text{PF}_6$

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{ClF}_6\text{IrP}_3$
Molmasse [g/mol]	1232.71
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	$0.40 \times 0.32 \times 0.08$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	13.4234(7), 18.0518(9), 21.7550(13)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	4, 5271.6(5), 1.553
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.736
F(000)	2496
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.11-25.91
Gemessene Reflexe, unabhängig	75137, 10215 ($R_{\text{int}} = 0.0461$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	9896
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min -0.444, max 1.501
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0238, 0.0608

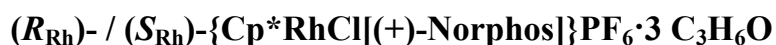
10.1.13 Kristallstrukturdaten von



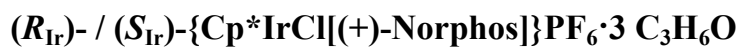
Summenformel	$2 (\text{C}_{85}\text{H}_{85}\text{BClIrP}_2), \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Molmasse [g/mol]	2869.97
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	$0.40 \times 0.32 \times 0.08$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.6588(11), 17.1024(10), 35.471(4)

α, β, γ [°]	90, 93.041(12), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	2, 7062.6(11), 1.350
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.020
F(000)	2956
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.10-20.00
Gemessene Reflexe, unabhängig	38934, 13010 ($R_{\text{int}} = 0.0985$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	6668
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.649, max 3.719
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0464, 0.0839

10.1.14 Kristallstrukturdaten von



Summenformel	2 (C ₄₁ H ₄₃ ClF ₆ P ₃ Rh), 3 (C ₃ H ₆ O)
Molmasse [g/mol]	1936.28
Farbe und Habitus der Kristalle	gelborange Stäbchen
Größe [mm × mm × mm]	0.48 × 0.22 × 0.12
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	9.2268(5), 42.3235(18), 12.1033(7)
α, β, γ [°]	90, 107.408(6), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g/cm ³]	2, 4510.0(4), 1.426
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.604
F(000)	1992
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.83-23.95
Gemessene Reflexe, unabhängig	46796, 13796 ($R_{\text{int}} = 0.0433$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma_I$	13602
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -0.329, max 0.512
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0326, 0.0874

10.1.15 Kristallstrukturdaten von

Summenformel	2 (C ₄₁ H ₄₃ ClF ₆ IrP ₃), 3 (C ₃ H ₆ O)
Molmasse [g/mol]	2114.90
Farbe und Habitus der Kristalle	Gelbe Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.50 × 0.25 × 0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	9.2428(5), 42.294(3), 12.0887(6)
α, β, γ [°]	90, 107.364(6), 90
Z, V [Å ³], d _{ber} [g/cm ³]	2, 4510.3(5), 1.557
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.186
F(000)	2120
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.83-23.92
Gemessene Reflexe, unabhängig	23838, 11637 (R _{int} = 0.0810)
Unabhängige Reflexe mit I>2σ _I	11191
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min -2.225, max 1.710
R ₁ [I>2σ _I], wR ₂ [I>2σ _I]	0.0647, 0.1629

10.2 Verwendete Abkürzungen

AIBN	Azoisobuttersäurenitril
abs.	absolut
ber.	berechnet
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
de	diastereomeric excess
ee	enantiomeric excess
ESI	Electron Spray Ionisation
et al.	et altera
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Field Desorption
HV	Hochvakuum
h	Stunde(n)
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-
J	Kopplungskonstante
KO ^t Bu	Kalium-tert-butanolat
Lit.	Literatur
Me	Methyl-
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Triflat (-OS(O) ₂ CF ₃)
PE 40/60	Petrolether 40/60
ppm	parts per million
Ph	Phenyl-
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445.
- [2] J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [3] Lord W. Kelvin, *Baltimore Lectures*, C. J. Clay and Sons, London, **1904**, 436.
- [4] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382.
- [5] R. Noyori, H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239.
- [6] G. Wilkinson, J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711.
- [7] L. Horner, L. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.
- [8] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [9] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 429.
- [10] H. B. Kagan, T. P. Dang, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [11] H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 620.
- [12] B. Bosnich, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262.
- [13] R. Noyori, H. Takaya, T. Ito, T. Souchi, A. Miyashita, A. Yasuda, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7934.
- [14] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/public.html>.
- [15] H. Brunner, S. Dormeier, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2594.
- [16] H. Brunner, S. Dormeier, I. Grau, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2603.
- [17] M. Lautens, W. Tam, J. C. Lautens, L. G. Edwards, C. M. Crudden, A.C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6863.
- [18] I. F. Duan, C. H. Cheng, J. S. Shaw, S. S. Cheng, K. F. Lion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1347.
- [19] O. Pardigon, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1977.
- [20] P. Binger, S. Albus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C6.

-
- [21] J. E. Lyons, H. J. Myers, A. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 636.
- [22] H. Brunner, M. Muschiol, F. Prester, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 652.
- [23] H. Brunner, F. Prester, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 401.
- [24] M. Lautens, J. C. Lautens, A. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5627.
- [25] M. Lautens, J. C. Lautens, A. J. Lough, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 2725.
- [26] E. P. Kyba, S. T. Liu, R. L. Harris, *Organometallics* **1983**, 2, 1877.
- [27] G. M. Kosolapoff in *Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1*, (Hrsg.: L. Maier), Wiley, New York, **1972**.
- [28] H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1681.
- [29] H. Takayanagi, M. Yamashita, K. Seo, H. Yoshida, T. Ogata, S. Inokawa, *Carbohydr. Res.* **1974**, 38, C19.
- [30] M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. Currier, F. Schaeffer, V. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1103.
- [31] M. Rauhut, H. Currier, A. Semsel, V. Wystrach, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 5138.
- [32] H. Brown, *US-Patent 2584112*, **1952**.
- [33] A. Stiles, F. Rust, W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3282.
- [34] F. Mann, I. Millar, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4453.
- [35] A. Reimer, *Dissertation, Universität Regensburg*, **1997**.
- [36] S. Dormeier, *Dissertation, Universität Regensburg*, **2001**.
- [37] L. D. Field, T. He, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **2002**, 21, 1707.
- [38] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385.
- [39] W. Beck, R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 767.
- [40] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1990**, 396, C17.
- [41] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 866.
- [42] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3349.
- [43] G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 761.
- [44] D. Carmona, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1996**, 15, 2961.
- [45] P. M. Maitlis, C. White, A. Yates, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.
- [46] P. M. Maitlis, D. S. Gill, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 359.
-

- [47] W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2376.
- [48] W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2023.
- [49] W. Keim, P. Kraneburg, G. Dahmen, G. Deckers, *Organometallics* **1994**, 13, 3085.
- [50] P. M. Maitlis, J. W. Kang, K. Moseley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5970.
- [51] M. Valderrama, R. Contreras, D. Boys, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 7.
- [52] R. Hughes in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [53] C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 67.
- [54] H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, 2, 133.
- [55] U. Kölle, E. Raabe, C. Krüger, F. P. Rotzinger, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 979.
- [56] T. Voninon, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 179.
- [57] D. M. P. Mingos, P. C. Minshall, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. D. Willoughby, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, 169.
- [58] P. Stoppioni, M. di Vaira, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1147.
- [59] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1253.
- [60] G. J. Leigh, R. L. Richards in *Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 5*, (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [61] T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 369.
- [62] H. Werner, G. Fries, B. Werbendörfer, K. Ilg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1651.
- [63] M. D. Spicer, S. D. Jensen, S. J. Rodger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 151.
- [64] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1137.
- [65] H. Brunner, M. Rahman, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 373.
- [66] H. Brunner, M. Rahman, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L93.
- [67] H. Brunner, H. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 247.
- [68] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [69] M. J. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11.
- [70] J. C. Kotz, R. Schaeffer, A. Clouse, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 620.
- [71] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 168, 93.

- [72] H. Brunner, T. Zwack, M. Zabel, W. Beck, A. Böhm, *Organometallics* **2003**, 22, 1741.
- [73] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1627.
- [74] H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1877.
- [75] L. C. Carter, D. L. Davies, K. T. Duffy, J. Fawcett, D. R. Russel, *Acta Crystallogr., Sect C* **1994**, 50, 1594.
- [76] R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1518.
- [77] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamanta, E. San Jose, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C17.
- [78] H. Brunner, A. Köllnberger, M. Zabel, *Polyhedron* **2003**, 22, 2639.
- [79] J. W. Faller, X. Liu, J. Parr, *Chirality* **2002**, 12, 325.
- [80] H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, T. Zwack, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1859.
- [81] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Galdiani, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051.
- [82] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 2045.
- [83] M. Bianchi, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198, 73.
- [84] M. Bianchi, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 337.
- [85] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfalz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 232.
- [86] S. Hashiguchi, A. Fuji, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562.
- [87] K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fuji, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285.
- [88] F. Henning, *Dissertation, Universität Regensburg*, **2003**.
- [89] L. Henry, *Acad. Sci. Ser. C.* **1895**, 120, 1265.
- [90] L. Henry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1895**, 13, 999.
- [91] H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4418.
- [92] K. A. Jørgensen, C. Christensen, K. Juhl, *Chem. Commun.* **2001**, 2222.
- [93] K. A. Jørgensen, C. Christensen, K. Juhl, R. G. Hazell, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4875.
- [94] J. A. Ma, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 36, 4426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4290.

- [95] V. S. C. Yeh, B. M. Trost, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 5, 861.
- [96] F. A. Luzzio, *Tetrahedron* **2001**, 57, 915.
- [97] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden der organischen Chemie*, Regensburg, Würzburg, **1994**.
- [98] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
- [99] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich sowohl bei den ehemaligen Mitstreitern als auch den noch verbliebenen Mitgliedern am langsam kleiner werdenden Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Laborkollegen Herrn M. Muschiol für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und seine stete Hilfsbereitschaft im Laboralltag.

Herrn Dr. J. Wachter für die unkomplizierte Mobilisierung „finanzieller und materieller Lehrstuhlressourcen“.

Herrn Dr. E. Eibler und Frau E. Ederer für die Durchführung der GC-Messungen.

Frau F. Henning für die Zusammenarbeit bei der Transferhydrierung.

Herrn H. Schüller, Frau E. Bogner und Frau W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. K. K. Mayer und W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. T. Burgemeister und F. Kastner für die Aufnahme und Diskussion unzähliger NMR-Spektren.

All meinen Freunden, Bekannten und Studienkollegen, die mir während meines Studiums wohlwollend zur Seite standen.

Und zuletzt, aber vor allem, meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung und den Rückhalt in den Jahren der Ausbildung und dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben.